

# 溴化四乙铵催化合成碳酸乙烯酯反应研究

李 扬, 朱培玉, 王延儒

(南京工业大学 化学化工学院, 江苏 南京 210009)

[摘要] 为探索一种具有工业应用价值的碳酸乙烯酯生产工艺 (EC), 采用环氧乙烷 (EO) 与二氧化碳为原料, 以高催化活性、易于获取且价格低廉的溴化四乙铵 (TEAB) 为催化剂, 采用单变量考察以及正交实验的方法, 探索了反应温度、反应压力、催化剂质量分数、反应时间以及初始进料 EC 与 EO 的比例对 EC 收率的影响, 以求高收率地得到 EC 产品. 研究表明, 在 5.5 MPa, 180℃, 催化剂 TEAB 与 EO 的质量百分比为 0.3%, 反应时间为 120 min, 初始进料配比 EC/EO 为 1.0 的反应条件下, EC 收率可以达到 98%. 实验验证了该催化剂的活性在 11 次循环后仍保持稳定.

[关键词] 二氧化碳, 环氧乙烷, 碳酸乙烯酯, 溴化四乙铵, 合成

[中图分类号] TQ203.2 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2007)01-0059-04

## The Synthesis of Ethylene Carbonate Using Tetraethylammonium Bromide (TEAB) as the Catalyst

Li Yang, Zhu Peiyu, Wang Yanru

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract** In order to explore a valuable process for commercial production of Ethylene Carbonate (EC), carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) and Ethylene Oxide (EO) as raw material and TEAB as the catalyst were utilized. TEAB has the advantages of high availability, low price and high activity. The influences of reaction parameters on the EC yield, such as temperature, pressure, catalyst concentration, residence time as well as the ratio of EC/EO in the initial feed, were explored by means of single-variable parameter and orthogonal method. It was indicated that 98% of EC yield could be reached at the optimal conditions of 5.5 MPa of reaction pressure, 180℃ of reaction temperature, 0.3% of TEAB/EO (quality ratio), 1.0 of EC/EO in the initial feed (quality ratio) and 120 min of reaction time. It was also verified that the activity of the catalyst remained stable after 11 times of recycle.

**Key words** carbon dioxide, ethylene oxide, ethylene carbonate, TEAB, synthesis

碳酸乙烯酯 (EC) 是一种用途广泛、性能优良的有机溶剂和精细化学品中间体. 它可替代环氧乙烷 (EO) 用于二氧基化反应, 是酯交换法生产碳酸二甲酯的主要原料; 还可用作合成呋喃唑酮的原料、水玻璃系浆料、纤维整理剂等. 此外 EC 还应用于锂电池电解液中<sup>[1]</sup>. EC 合成有光气法、酯交换法、卤代醇法、尿素法、乙烯法及 EO 加成法. EO 加成法以 EO 和  $\text{CO}_2$  为原料, 具有生产成本低、转化率和选择性高等优点, 适合大规模工业化生产.

$\text{CO}_2$  和环氧乙烷合成 EC 的催化剂主要分为以下几类<sup>[2-4]</sup>: 过渡金属配合物催化剂, 主族元素配合物催化体系, 季铵盐、膦盐和碱金属盐催化体系, 多相催化剂体系. 以冠醚为助剂的金属卤化物催化剂虽然具有较高的反应活性, 但由于其毒性而逐渐被 PEG 和乙二醇类衍生物所取代<sup>[5,6]</sup>. 用金属氧化物负载的碱金属卤化物催化剂<sup>[7-10]</sup>, 虽然力求解决催化剂和产品分离的困难, 但因为再生和稳定性尚存在问题, 目前还不能应用于工业化生产. 溴化四乙铵 (TEAB) 因具有原料易得、价格低、可循环利用、在加压条件下 EC 收率较高等特点, 被国外一些公司在工业化装置上采用<sup>[11]</sup>. 本文采用 TEAB 为催化剂, 探索反应温度、反应压力、催化剂浓度、反应时间以及初始反应液中 EC 和 EO 对比对 EC 收率的影响, 摸索最佳反应条件, 并考察该催化剂循环利用的可能性.

收稿日期: 2006-10-26

作者简介: 李扬 (1964-), 高级工程师, 博士研究生, 主要从事化学工程方面的研究. E-mail: ly@basfpc.com.cn

1 试验部分

试验药品: 环氧乙烷  $\geq 99.5\%$ , 扬子石化股份公司烯烃厂; 二氧化碳, 钢瓶工业品; 溴化四乙铵, 分析纯; 碳酸乙烯酯  $\geq 99\%$ .

试验方法: 在干净的高压釜中加入预先配制好的催化剂和 EC, 用  $\text{CO}_2$  气体置换全系统中的空气 3 次, 然后用  $\text{N}_2$  将环氧乙烷通过计量秤按一定的 EC/EO 配比压入反应釜. 加热到一定温度后, 再通入一定压力的  $\text{CO}_2$  进行反应. 反应完毕后, 降温, 将釜内残存气体放空, 取出反应产物称重得到粗产品. 将粗产品在减压下蒸馏, 得到 EC 产品, 粗品和提纯后的精品用气相色谱分析, 采用修正面积归一化法, 得到产物组成含量. 实验装置如图 1 所示.

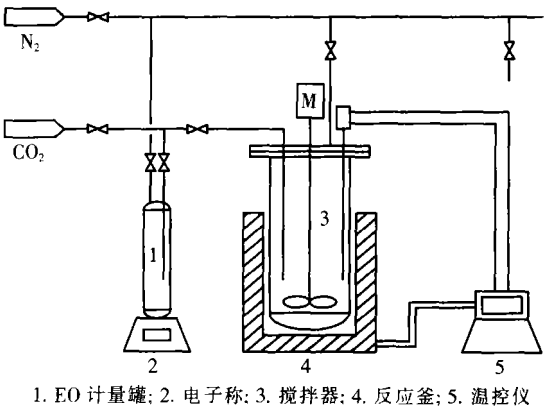


图 1 合成 EC 试验装置  
Fig.1 Apparatus of EC synthesis

2 试验结果及分析

2.1 催化剂 TEAB 所占质量分数对 EC 收率的影响

催化剂 TEAB 占原料 EO 的质量百分数 (TEAB/EO) 对 EC 收率的影响如图 2 所示. 反应时间为 2h 反应压力 4.0MPa 反应温度 160℃, 初始进料配比 EC/EO = 1.0

从图 2 可以看出, 随着 TEAB/EO 的增加, EC 收率开始增加. 在 TEAB/EO 小于 0.2% 时, EC 收率增加较慢; TEAB/EO 在 0.2% ~ 0.3% 时 EC 收率增加较快. 但 TEAB/EO 继续增加时, EC 的收率不再增加甚至略有下降, 这是因为 TEAB/EO 过大时, 催化了副反应的发生. 试验结果表明, TEAB 的最佳质量分数为 EO 的 0.3% 左右.

2.2 反应温度对 EC 收率的影响

在反应压力 4.0MPa TEAB/EO 为 0.23% 的条件下, 实验考察了反应温度对 EC 收率的影响, 反应时间为 2h 初始进料配比 EC/EO = 1.0 如图 3 所示.

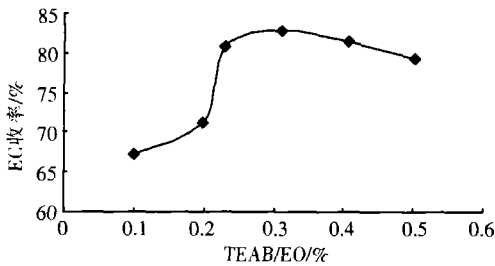


图 2 TEAB 质量分数对 EC 收率的影响

Fig.2 Influence of TEAB/EO ratio on the EC yield

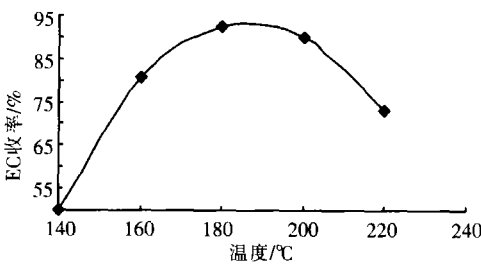


图 3 反应温度对 EC 收率的影响

Fig.3 Influence of temperature on the EC yield

从图 3 可以看出, 随着反应温度的增加 EC 收率提高, 但当温度达到一定值后, 随着温度的增加 EC 收率反而降低. 这是由于从动力学角度看, 提高温度有利于加快反应速度, EO 转化率会随温度的升高而提高, 但当温度过高时, EC 会分解, 使收率降低. 所以必然有一个最优温度, 在此点 EC 收率最大. 从试验结果看, 最佳反应温度为 180℃ 左右.

2.3 EC 收率与反应时间的关系

在反应压力 4.0MPa 反应温度 180℃, 初始进料配比 EC/EO = 1.0 催化剂所占质量分数 TEAB/EO 为 0.3% 的条件下, 考察了 EC 收率与反应时间的关系, 如图 4 所示.

从图 4 可以看出, EO 转化成 EC 的反应速度很快, 经 0.5h 即可达到 80% 的收率. 随着反应时间的增加 EC 收率随之增加, 但增加的幅度随着时间的增加在降低. 考虑到增加反应时间会增加能耗和降低生产能力, 所以反应时间在 2h 左右为宜.

2.4 初始进料配比 EC/EO 对反应的影响

为使 EC 的合成反应在液相中进行, 本实验采用 EC 作为反应的溶剂. 这不仅避免了采用外来溶剂对产品的影响, 而且减少了脱除溶剂的环节. 初始进料 EC 与 EO 配比即初始进料中 EC 与 EO 的质量之比, 其对反应的影响如图 5 所示. 其他反应条件为: 反应时间 2 h, 反应压力 4.0 MPa 反应温度 180℃.

从图 5 可以看出, EC 与 EO 配比对反应的影响非常明显. 当 EC/EO 增加到一定程度时, EC 产率达到最佳值. 继续增加 EC 的用量, EC 收率开始下降. 这是因为溶剂 EC 量太少, EO 和 CO<sub>2</sub> 不能充分溶解在溶剂中, 必然会影响反应的进行. 随着 EC/EO 配比的增加, EC 收率随之增加, 但当 EC/EO 增加到一定的程度后, EO 和 CO<sub>2</sub> 已完全溶解在溶剂中, 再增加 EC/EO 配比会降低 EO 的浓度, 从而会影响 EO 的转化率和 EC 的收率. 另外由于 EC 本身是反应产物, 对一个可逆反应来说, 增加产物的量不利于正反应的进行, 所以必然有一个配比, 试验表明最佳配比为: EC/EO = 1.0

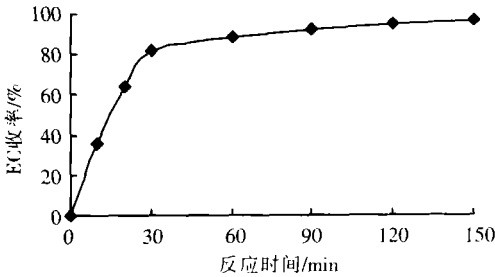


图 4 反应时间对 EC 收率的影响

Fig.4 Influence of reaction time on the EC yield

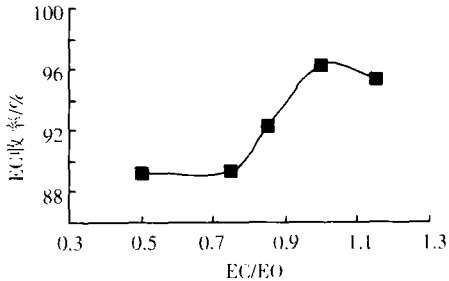


图 5 EC/EO 配比对 EC 收率的影响

Fig.5 Influence of EC/EO ratio on the EC yield

2.5 催化剂寿命研究

虽然催化剂 TEAB 价格较低, 但在工业化过程中排放不仅会造成产品损失, 而且会增加三废排放. 为此对 TEAB 进行寿命考察. 实验温度 180℃, 压力 5.5 MPa, 催化剂所占质量分数 TEAB/EO 为 0.3%, EC/EO = 1.0 反应后的粗产品进行减压精馏, 余液返回反应釜重新进行反应, 考察反应 30 min, 45 min 的 EO 转化率随循环次数的变化, 做出转化率与循环次数关系图, 如图 6 所示.

从图 6 可以看出, 在 180℃, 5.5 MPa 下催化剂经 11 次循环使用, 活性基本保持不变, 说明 TEAB 稳定性很好, 可重复使用.

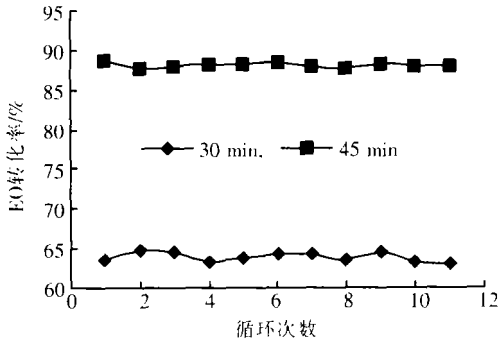


图 6 TEAB 循环次数对 EO 转化率的影响

Fig.6 Influence of circulation times of TEAB on the EO conversion

2.6 正交实验考察反应的影响因素

单因素考察试验只考虑某一因素对指标的影响, 但该反应的影响因素是相互关联的, 只考虑某一因素对指标影响无法判断诸多因素中何种因素是主要因素以及各因素之间的交互影响. 所以在单因素考察的基础上采用正交设计法安排试验, 以便能较快找到最佳条件.

本正交试验以 EC 收率为目标参数, 考察反应温度、压力、催化剂所占质量分数、反应时间对收率的影响, 进行四因素、三水平的试验.

正交实验 EO 与 EC 的投料质量之比为 1.0 表 1 为因素与水平关系, 表 2 为正交试验结果.

从表 2 中可以看出, 在给定的因素水平范围内, 各因素对反应影响的大小顺序为: 压力 > 温度 > 催化剂

所占质量分数 > 时间. 试验结果表明较高的压力, 适中的温度和催化剂质量分数, 较长的反应时间有利于得到较高的 EC 收率. 对影响大的因子, 如压力, 一般要选取最好水平. 当然, 最终操作参数的选取, 尤其是影响较小的参数, 还需结合经济、工艺和工程实施的可能性等方面综合考虑. 通过正交实验可以看出, 以溴

表 1 正交实验因素与水平表

Tab 1 Factors and levels in orthogonal test

因素	温度 /℃	压力 /MPa	TEAB /EO	时间 /min
水平	A	B	C	D
1	165	3.5	0.002	60
2	180	4.5	0.003	90
3	195	5.5	0.004	120

化四乙铵为催化体系,在实验所得最佳条件下,即反应温度 180℃,压力 5.5MPa 催化剂所占质量分数TEAB/EO为 0.3%,反应时间为 120min,EC 的最佳收率可达到 98%. 该结论为实验所证明. 要想进一步提高收率,最有效的方法是进一步提高反应压力.

3 结论

溴化四乙铵是一种易于获取、价格低廉、催化活性较高的 EO 加成反应合成 EC 的催化剂,在适当的温度、压力、催化剂所占质量分数、EC/EO 比及反应时间下,EC 的收率可达到 98%,且催化剂经多次循环使用后仍有较高的活性.

表 2 正交试验设计和结果  $L_9(3^4)$   
Table 2 The design and results of orthogonal test

项目	温度 /℃	压力 /MPa	TEAB/EO	时间 /min	EC 收率 /%
编号	A	B	C	D	
$L_1$	1	1	1	1	64.95
$L_2$	1	2	2	2	81.98
$L_3$	1	3	3	3	87.72
$L_4$	2	1	2	3	85.82
$L_5$	2	2	3	1	89.26
$L_6$	2	3	1	2	87.62
$L_7$	3	1	3	2	77.57
$L_8$	3	2	1	3	84.58
$L_9$	3	3	2	1	90.89
$K_1$	78.22	76.11	79.05	81.70	
$K_2$	87.57	85.27	86.23	82.39	
$K_3$	84.34	88.74	84.85	86.04	
$R$	9.35	12.63	7.18	4.34	
$y_{ave}$					83.38
效应	-5.16	-7.26	-4.33	-1.68	
效应	4.19	1.90	2.86	-0.99	
效应	0.97	5.37	1.47	2.66	
离差 S	45.13	85.15	29.05	10.87	
方案				$B_3A_2C_2D_3, y = 98.4\%$	

[参考文献] (References)

[ 1 ] 高枫. 碳酸乙烯酯的生产现状和生产技术 [ J ]. 中间体, 2005( 12): 33-34  
Gao Feng The production and process situation of ethylene carbonate [ J ]. Intermediates, 2005( 12): 33-34 ( in Chinese)  
[ 2 ] 高健, 钟顺和. CO<sub>2</sub> 和环氧乙烷直接制备碳酸乙烯酯的研究进展 [ J ]. 化学进展, 2002, 14( 2): 107-111.  
Gao Jian Zhong Shunhe The research progress in preparation of ethylene carbonate directly from CO<sub>2</sub> and ethylene oxide [ J ]. Progress in Chemistry, 2002, 14( 2): 107-111. ( in Chinese)  
[ 3 ] Cui Hongyou Wang Tao Wang Fujun et al One-pot synthesis of dimethyl carbonate using ethylene oxide, methanol and carbon dioxide under supercritical conditions [ J ]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2003, 42( 17): 3 865 - 3 870  
[ 4 ] Gao J Zhong SH. Synthesis and characterization of supported complex catalyst Cu<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-TPD, in situ-IR study for synthesis of EC by activation of CO<sub>2</sub> and EO [ J ]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2001, 22( 2): 280-284  
[ 5 ] 邓国才, 马洪涛, 刘维升. 用于二氧化碳合成碳酸酯的配位催化剂: 中国, 1138500 [ P ]. 1996- 12- 25.  
Deng Guocai Ma Hongtao Liu Weisheng Coordinate catalyst in use for CO<sub>2</sub> for synthesizing carbonate China 1138500 [ P ]. 1996- 12- 25 ( in Chinese)  
[ 6 ] 唐占忠, 陈彦, 瞿志坚, 等. 碳酸乙烯酯的合成研究 [ J ]. 石油化工, 1996, 25( 6): 409-413  
Tang Zhanzhong Chen Yan Qu Zhijian et al Research on ethylene carbonate synthesis [ J ]. Petrochemical Technology, 1996, 25( 6): 409-413 ( in Chinese)  
[ 7 ] Gao J Zhong SH. Supported dicopper( II) complex catalyst Cu<sub>2</sub>( II) (μ-Br)<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>: Synthesis, characterization and catalytic properties for synthesis of ethylene carbonate [ J ]. Applied Catalysis A: General, 2001, 220( 1/2): 1-8  
[ 8 ] Kim H S Kim J J Lee B G, et al Synthesis of alkylene carbonates using a catalyst system comprising metal halide and pyridine or pyridine derivative USA, 6407264 [ P ]. 2002- 06- 18  
[ 9 ] Kim H S Kim J J Lee B G, et al Preparation of alkylene carbonate using manganese halides as catalyst USA, 6160130 [ P ]. 2000- 12- 12  
[ 10 ] Kim H S Kim J J Lee B G, et al Preparation of Alkylene Carbonate Using Indium Halides and Mixtures of Same with Lead Halides as Catalyst USA, 6156909 [ P ]. 2000- 10- 05  
[ 11 ] Chem Systems Process Evaluation/Research Planning program. Developments in dimethyl carbonate production technologies [ R ]. New York, 2000

[ 责任编辑: 严海琳 ]