

CO₂-甲醇-甘油合成甘油碳酸酯和碳酸二甲酯展望*

Prospect of Directly Synthesis of Glycerol Carbonate Via Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide, Methanol and Glycerol Reaction System

黄 慨, 杨 辉, 龙思宇, 黎演明, 黄日波**

HUANG Kai, YANG Hui, LONG Si-yu, LI Yan-ming, HUANG Ri-bo

(广西科学院, 非粮生物质酶解国家重点实验室, 国家非粮生物质能源工程技术研究中心, 广西生物质产业化工程院, 广西生物炼制重点实验室, 广西南宁 530007)

(Guangxi Academy of Sciences, State Key Laboratory of Non-food Biomass and Enzyme Technology, National Engineering Research Center for Non-food Biorefinery, Guangxi Biomass Industrialization Engineering Institute, Guangxi Key Laboratory of Biorefinery, Nanning, Guangxi, 530007, China)

摘要:结合二氧化碳-甲醇合成碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)的研究现状和二氧化碳-甘油合成甘油碳酸酯(glycerol carbonate, GC)的研究现状展开论述与讨论分析。形成二氧化碳-甲醇-甘油体系直接合成甘油碳酸酯联产碳酸二甲酯的思路,并探讨其实施的可能途径和潜在的影响因素。

关键词:甘油碳酸酯 碳酸二甲酯 二氧化碳 甲醇 甘油

中图分类号: O643.3, TQ225.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2014)02-0088-07

Abstract: In this paper, the synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide with methanol and the synthesis of glycerol carbonate from carbon dioxide with glycerol were reviewed. The research progresses of these two processes were discussed and analyzed, and then a directly synthesis of glycerol carbonate via dimethyl carbonate from carbon dioxide, methanol and glycerol reaction system was established. In addition, the possible approach for implementation and the potential influencing factors were described.

Key words: glycerol carbonate, dimethyl carbonate, carbon dioxide, methanol, glycerol

甘油碳酸酯(glycerol carbonate, GC)和碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)是两种重要的化工中间体,被广泛用于有机合成和化工合成的原料,并且它们均可以利用可再生资源合成获取。

甘油碳酸酯,又称碳酸甘油酯、4-羟甲基-1,3-二氧戊杂环-2-酮,是甘油下游产品链中的重要一环,它是双基团极性化合物,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制成聚合物用于涂料、胶粘剂和润滑剂领域。甘油碳酸酯由于分子内同时含有羟基和羰基官能团,可以通过衍生化合合成多种化合物,因此也是一种重要的新型有机合成中间体^[1]。由此可见开发GC的合成工艺,具有重要的理论意义和应用价值。

碳酸二甲酯作为非毒性和“绿色”新型化工原料已经在国内外引起重视。DMC结构中含有甲基、甲氧基、羰基和甲氧基羰基,因而化学性质非常活泼,可广泛应用于甲基化、甲氧基化、羰基化、甲氧基羰

收稿日期:2013-10-24

修回日期:2013-11-20

作者简介:黄 慨(1977-),男,博士,主要从事生物质基化学品、生物质基材料化学开发与应用,生物质能源转化的研究。

* 广西青年基金项目(2012GXNSFBA053028),广西科学院基金项目(11YJ24SW05),广西科学研究与技术开发项目(桂科攻12118016-4C)资助。

** 通讯作者:黄日波(1958-),男,教授,博士生导师,主要从事分子酶工程研究。E-mail: rbhuang@gxas.ac.cn.

基化等有机合成反应,它可取代有毒的光气(COCl₂)作羰基化剂,替代剧毒的硫酸二甲酯(DMS)作甲基化剂而广泛用于有机合成中^[2]。进入20世纪90年代以来,美国等发达国家相继通过了更加严格的清洁空气方案,对燃料油的含氧量做了相应的限制,作为一种新型的燃料油添加剂,碳酸二甲酯用作甲基叔丁基醚(MTBE)的替代品,可提高燃料油的辛烷值和氧含量,提高抗爆性,并可减少尾气中有害物质的排放^[3]。开发碳酸二甲酯的合成方法有着巨大的吸引力和市场潜力。

甘油碳酸酯和碳酸二甲酯各自的合成方法有很多种,并且碳酸二甲酯也可以通过与甘油反应合成甘油碳酸酯。本文将针对目前现有这两种中间体的制备方法和研究现状展开探讨。

1 GC 的制备研究现状

目前GC的制备路线主要有7条(图1),包括两类原料,一个是甘油,另一个是缩水甘油。

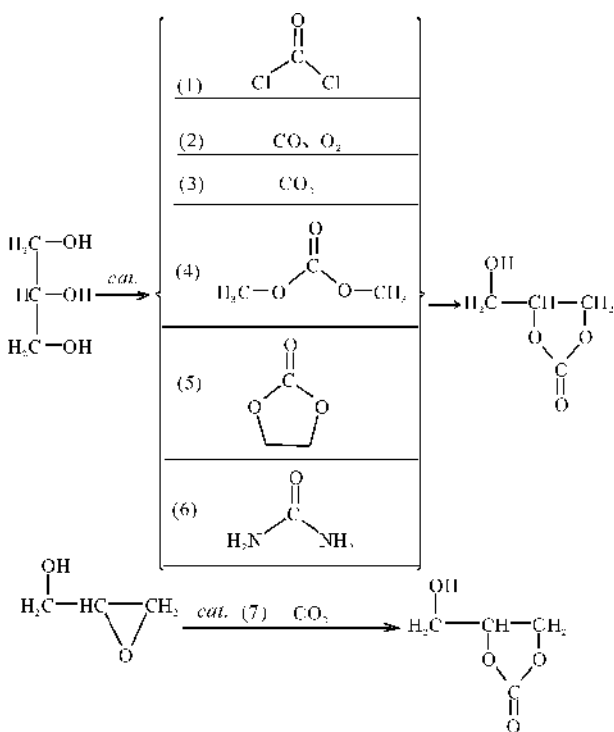


图1 合成甘油碳酸酯的不同路线图

这些制备路线中有6条路线的原料是甘油,第1条是甘油-光气反应路线,如图1中反应式(1)所示,利用光气法制取GC可追溯至1948年,Akira等^[4]研究甘油和光气生成甘油碳酸酯的反应,以碱金属盐(碱)为催化剂,将甘油与COCl₂反应生成

GC。光气法的毒性很大,因此该法有较大的局限性;第2条是甘油-CO氧化羰化反应路线,如图1中反应式(2)所示,CO是最主要的羰基化试剂之一^[5~8],相比较CO₂来讲,CO具有更高的化学活性,可以在相对温和的条件下以较高的产率合成GC,但是CO具有一定毒性;第3条是甘油-CO₂反应路线,考虑到CO₂的来源易得且无毒,具有环境友好的特点,研究学者致力于CO₂与甘油直接羰化反应合成GC的研究,如Aresta等^[9]利用有机Sn类化合物(n-Bu₂Sn(OMe)₂、n-Bu₂SnO、Sn(OMe)₂)直接催化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,但该反应体系活性不同。Dibenedetto等^[10]利用多相催化剂CeO₂/Al₂O₃、CeO₂/Nb₂O₅在1.8 MPa、160℃以上催化CO₂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。CO₂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CO₂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仍是其重点研究的内容;第4条是甘油-直链碳酸二酯反应路线^[11~17],如图1中反应式(4)所示,碳酸二酯使用得最多的是碳酸二甲酯,如Rokicki等^[11]利用碳酸钾催化碳酸二甲酯与甘油的反应,在70℃时甘油碳酸酯的收率达到97%,当投料比不同时,会有甘油碳酸酯的聚合衍生物生成,该工艺具有高产率和高选择性的优点,缺陷是原料DMC价格较高且容易有副产物生成,不利于产物的分离;第5条是甘油-环状碳酸酯反应路线,如图1中反应式(5)所示,环状碳酸酯一般选择碳酸亚乙酯(EC),如Patel等^[18]研究环状碳酸酯合成过程中催化剂的亲油性对反应的影响,利用有机锡化合物(ClRRSnOSnR₁R₂Cl)为催化剂,用量为0.5%,在100℃反应2h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,同时催化剂可以回收利用;第6条是甘油-尿素反应路线^[19~22],如图1中反应式(6)所示,此路线可以称为甘油-CO₂间接路线,因为尿素具有较强的反应活性,且反应生成物中有氨气,有利于产物分离,称之为氨酯交换法,如Moulouloungui等^[19]利用MgSO₄作催化剂催化甘油和尿素的反应,在150℃得到甘油碳酸酯收率为81%,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

产生副产物氨气,必须采用封闭式生产否则对环境不利,因此对反应装置和设备的要求较高。若以缩水甘油为原料也可以将其与 CO_2 反应合成 GC^[23~25],如图 1 中反应式(7)所示,Rokicki 等^[23]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。从相关报道的情况看,冠醚及 Salen 金属配合物^[24,25]不仅能催化缩水甘油与二氧化碳,也适用于其它环氧化合物形成环状碳酸,产物单一,分离成本低,但缩水甘油的价格相对较高。

上述 7 条合成 GC 路线中,光气法已经基本淘汰,目前研究工作者关注于后 6 条线路的研究,并取得了诸多研究成果,现将文献报道的基本情况列于表 1 中。

从表 1 可以发现,目前研究进展中以甘油- CO_2 反应路线的收率最低,以甘油-DMC 反应路线的收率为最高,相对而言这两条路线属于最为清洁的路线;从原料成本上看,甘油- CO_2 反应路线最廉价,甘油-DMC 反应路线最为昂贵。由此本文形成一个创新观点,能否将这两条反应路线合二为一,即能合成 DMC 也可同时合成 GC。从 DMC 转化为 GC 这一步在上述的文献报道也证实有较为高效的催化剂可用,因此,如何实现 CO_2 到 DMC 的转化是非常关键的步骤。以下本文将对 DMC 的合成研究进展进行较为全面的论述。

表 1 合成 GC 研究进展

制备方法	原料	催化剂	催化效果	备注	
羰化法	甘油、 CO 、 O_2	CuCl_2	产率 65%	(2) ^[6]	
	甘油、 CO 、 O_2	$\text{PdCl}_2(\text{phen})$	转化率 92%,选择性为 99%	(2) ^[7]	
	甘油、 CO 、 O_2	醋酸钯	收率 49%	(2) ^[8]	
	甘油、 CO_2	$n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$	产率 7%	(3) ^[9]	
	甘油、 CO_2	$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	产率 10%	(3) ^[10]	
	酯交换法	甘油、DMC	K_2CO_3	收率 97%	(4) ^[11]
		甘油、DMC	脂肪酶 Candida Antarctica B	转化率 45%	(4) ^[12]
		甘油、DMC	CaO	收率 95%	(4) ^[13]
		甘油、DMC	CaO-PbO	收率 97.8%	(4) ^[14]
		甘油、DMC	Bmim-2- CO_2	收率接近 100%	(4) ^[15]
甘油、DMC		NaY Zeolites	转化率 80%,选择性 100%	(4) ^[16]	
甘油、DMC		镁铝水滑石	收率 99%	(4) ^[17]	
甘油、EC		$\text{ClRRSnOSnR}_1\text{R}_2\text{Cl}$	收率 90%	(5) ^[18]	
甘油、尿素		MgSO_4	收率 81%	(6) ^[19]	
甘油、尿素		$\gamma\text{-ZrP}$	收率 80%	(6) ^[20]	
甘油、尿素	锂水滑石	转化率 88%,选择性 96%	(6) ^[21]		
甘油、尿素	$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$	产率 69%,选择性 100%	(6) ^[22]		
加成法	缩水甘油、 CO_2	Zn-羟基磷灰石	产率 96%	(7) ^[23]	
	缩水甘油、 CO_2	salen 铝化合物	收率 36%	(7) ^[24]	

2 DMC 的制备研究现状

就目前 DMC 的研究发展状况看,DMC 的合成路线按原料可分为 3 大块,一个是光气,再一个是 CO ,另一个则是 CO_2 。具体可实施的反应路线有 3 条(图 2),而不论是哪条反应路线其共同的原料之一是甲醇,甲醇廉价易得,这是以甲醇为原料合成 DMC 路线的重要优势。

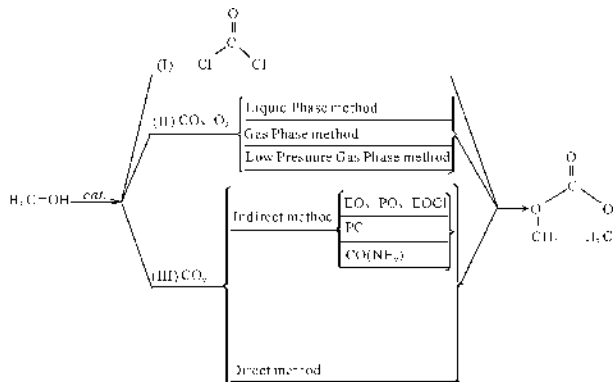
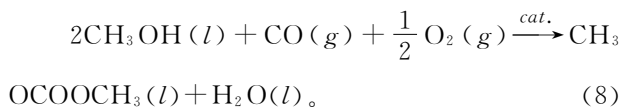


图 2 合成碳酸二甲酯的不同路线图

传统光气法生产 DMC 的原料和产物都是有毒气体,光气更是剧毒物质,存在严重的环境污染和安全问题,而且 HCl 对设备的腐蚀非常严重,因此这一工艺已逐渐被淘汰。甲醇氧化羰化法是以廉价的 CH_3OH 、 CO 、 O_2 为原料,生产成本低,产物选择性强,因此被认为是合成 DMC 最有前途的方法之一。美国 Dow 化学公司于 1986 年报道甲醇直接气相法

合成 DMC 的技术路线^[26,27],其反应方程式为:

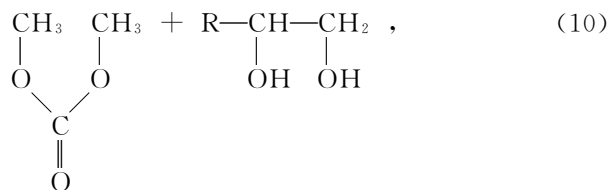
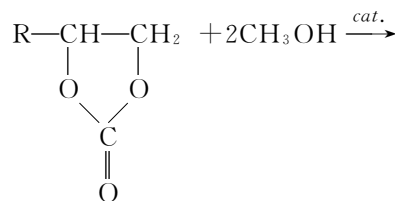
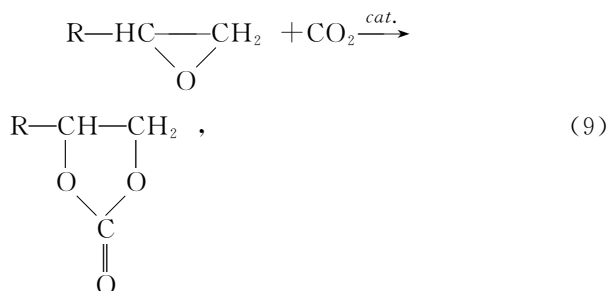


该法有气相、液相和常压非均相 3 种方法,工艺上主要分成合成和精馏两部分,其特点是原料价廉易得,过程简单且符合清洁生产的要求。但是,昂贵的造气设备和严重的设备腐蚀问题是该法的主要缺点。

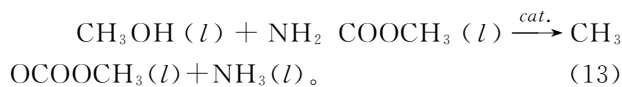
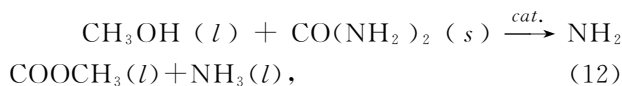
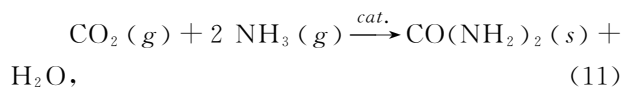
甲醇氧化羧化法是目前主要的工业生产方法,其工艺包括液相法和气相法,所用的催化剂以第Ⅷ、ⅠB和ⅡB族金属化合物为主,分为 Cu 系、Pd 系、Se 系以及相关复合体系;并且碱金属、碱土金属和其他过渡金属化合物、含氧有机化合物常被用作助催化剂引入有机溶剂反应体系,以达到提高 DMC 收率、选择性及催化剂的稳定性^[28]。

以 CO₂ 为原料合成碳酸二甲酯具有化工及环保意义。在生产 DMC 的同时部分消除 CO₂ 对环境的污染,最主要的是可以避免上述方法的缺点,并降低生产成本,因此是一条颇具吸引力及挑战性的路径。由 CO₂ 合成 DMC 可分为间接法和直接法两种,其中间接合成法有碳酸酯交换法和尿素醇解法,而直接法则是将甲醇与 CO₂ 直接反应制取碳酸二甲酯。

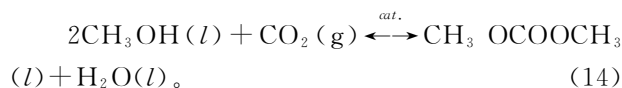
碳酸酯交换法是一可逆反应,CO₂ 和环氧乙烷或环氧丙烷反应得到碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯,再经过与甲醇的酯交换反应合成 DMC,副产物是乙二醇,其反应理想原理如反应式(9)和反应式(10)所示。酯交换法先由 CO₂ 与活泼的环氧化合物进行环加成,再通过与甲醇的酯交换制备目标产物,同时生成副产物多元醇。这一合成路线除包含反应式(9)和反应式(10)外还存在较多的反应步骤,副反应较多,这给反应和产物分离都带来较大麻烦^[29],生产成本较高。



尿素醇解法是利用气提法尿素生产工艺,即将超临界萃取与超临界反应耦合在一起,使 CO₂ 与氨气合成尿素,然后尿素在适当的条件下发生醇解反应生成 DMC^[30]。以尿素与甲醇为原料合成碳酸二甲酯分两步进行:第一步是尿素醇解生成氨基甲酸酯和氨,第二步是氨基甲酸酯进一步醇解生成 DMC 和氨。方程式如反应式(11)~(13);尿素和甲醇均为普通的化工原料,价格较低,且整个过程对设备无腐蚀性,副产物氨气还是合成尿素的原料。该法最明显的优势是反应过程中没有水生成,因此省去了后续 DMC-甲醇-水共沸体系的分离。此反应是放热的可逆反应,第二步为速率控制步骤,因此选择合适的催化剂是提高产率的关键。



直接法合成 DMC 工艺特点是反应原料简单易得,步骤单一,无污染,是 DMC 合成的一条新途径。由二氧化碳和甲醇直接合成 DMC 在合成化学、碳资源利用和环境保护方面具有重大意义。但是该反应是可逆反应,并且 CO₂ 是一相对稳定的小分子化合物,通常被认为是最终的排放物,在热力学上直接合成反应难于进行。因此,反应的关键是打破平衡的限制,其核心问题就在于如何对 CO₂ 进行活化处理。直接法为一步反应,如反应式(14)所示。



二氧化碳和甲醇直接合成 DMC 已有诸多研究人员进行大量的研究工作。所采用的催化剂有碱土金属烷氧基化合物、有机金属锡与钛烷氧基化合物、

碳酸钾、醋酸盐、负载金属催化剂等多个种类。现将目前现有的甲醇-CO₂直接法合成 DMC 的研究情况汇总于表 2 中。

表 2 甲醇-CO₂直接合成 DMC 研究进展

催化剂种类	催化剂	备注(参考文献)
均相催化剂		
有机金属化合物	甲氧基镁	[31~33]
	Bu ₂ SnX ₁ X ₂	[34]
	甲醇钾	[35]
碱催化剂	K ₂ CO ₃	[36]
醋酸盐	Ni(AC) ₂ 、Mg(AC) ₂ 、Co(AC) ₂ 、Hg(AC) ₂	[37,38]
非均相催化剂		
单金属氧化物	ZrO ₂ 、CeO ₂	[39~43]
负载磷酸金属氧化物	H ₃ PO ₄ /ZrO ₂ 、H ₃ PO ₄ /CeO ₂ 、H ₃ PO ₄ /V ₂ O ₅	[44,45]
杂多酸	Cu _{1.5} PMo ₁₂ O ₄₀	[46]
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂	[47]
负载型催化剂	K ₂ CO ₃ /ZrO ₂	[48]
	ZrO ₂ -SiO ₂ 、V ₂ O ₅ -SiO ₂ 、MoO ₃ -SiO ₂ 、Cu-Ni/碳质	[49,50]
	Cu-Ni/ZrO ₂ -SiO ₂	[51]
	Cu-Ni/ZrO ₂ -SiO ₂	[52]
光催化剂	Cu(Ni, V, O)/SiO ₂	[53]
	Cu/NiO-MoO ₃ /SiO ₂	[54]
	Cu/NiO-V ₂ O ₅ /SiO ₂	[55]

从碳酸二甲酯合成研究的进展看,以甲醇-CO₂体系合成 DMC 的线路难度为最大,其收率并不理想,仍处于较低收率水平(收率低于 15%),主要是甲醇的转化率低,但考虑到它对 DMC 的选择性通常高于 90%,且副产物仅为水,因此可以将其认为是一种较为清洁生产 DMC 的工艺线路。

3 CO₂-甲醇-甘油反应合成甘油碳酸酯联产碳酸二甲酯的可能性探讨

至目前,以 CO₂-甲醇-甘油三元体系合成 GC 联产 DMC 的反应线路未见报道,本文以此三元反应体系进行概述性分析与探讨。如章节 1 所述,甘油-CO₂反应体系直接合成 GC 的产率是比较低的,大多在 10%左右;而以甘油-DMC 反应体系直接合成 GC 的产率大于 90%,由此可见,甘油-DMC 反应体系是一条高效合成 GC 的线路,但 DMC 本身也是一种具有较高利用价值的有机原料,以它为原料来合成 GC 并不划算,但是通过同时合成 DMC 并进一步反应生成 GC 是一种较为可以接受的方法,

因为这一个过程不需要将 DMC 分离处理再进行合成 GC,节省大部分分离成本。将反应式(4)和反应式(14)组合可得 CO₂-甲醇-甘油三元体系合成 GC 的反应模式(如图 3 所示)。

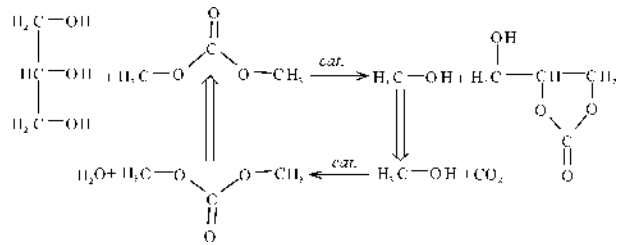


图 3 CO₂-甲醇-甘油三元体系合成甘油碳酸酯

从图 3 中的反应历程分析可以看出,甘油和 CO₂是两个消耗性主要原料,而甲醇不仅是主要的反应参与物也是生成物,而且可作为溶剂,GC 和 H₂O 是主要的生成物。从化学反应平衡原理去解读该反应模式时,增加 CO₂浓度可提高 DMC 在反应体系的平衡浓度,甘油-DMC 反应形成的甲醇可循环进入反应体系并无过多消耗,唯一的反应消耗是保持 DMC 平衡浓度所需要消耗的甲醇量;并且从反应体系中移除 H₂O 是一个重要的环节,原因是水的生成会影响催化剂的活性,同时水的移除有利于打破化学反应平衡向生成目标产物 DMC 的方向,间接地有利于生成 GC。从该反应模式的催化剂角度看,两条重要的反应历程所使用的催化剂是核心问题,若能使用同一种催化剂即可达到催化目的的最好,若一种催化剂达不到催化两条重要反应历程的目的,则多种催化剂的选择必须满足:物理化学性质的一致性或者兼容性,即同为碱性或者酸性;两种或者多种催化剂同时使用时,催化剂之间不会产生相互的负面影响。从研究报道的文献看,若选择单一催化剂,则碱性催化剂(有机、无机碱),碱性负载型催化剂以及光催化剂实现该三元体系反应的可能性最大,因为两条反应线路都有使用到这一类催化剂。按甘油-DMC 催化剂和甲醇-CO₂催化剂的种类看,若选择多催化剂体系如 CaO-ZrO₂、CaO-SiO₂、CaO-ZrO₂-SiO₂、K₂CO₃/ZrO₂、K₂CO₃/SiO₂、NaY-ZrO₂-SiO₂等具有催化该反应体系的可能性非常大。该反应模式的难点及重点需要解决的问题可能有:一是多相反应体系中各反物相之间的传质阻力,受催化剂的表面特性和溶剂影响;二是甲醇-CO₂的反应速率,从诸多研究结果看,这一步的反应周期最长且产率较低,因此把这一步看作是关键反应步骤;三是副产物水的移除,按所期望的反应模式看,体系中唯一多余的副产物是水,它不仅会影

响化学反应平衡,还会直接影响催化剂的活性,容易导致碱性活性中心流失而引起失活。

4 结论

本文在总结前人研究甘油碳酸酯合成方法和碳酸二甲酯合成方法的基础上,提出 CO₂-甲醇-甘油三元体系反应合成 GC 联产 DMC 的反应线路,该反应线路若能实现,则可实现 GC 和 DMC 的绿色清洁生产。该反应线路的实现可以减少从 CO₂、甲醇、甘油转化为 DMC 和 GC 的生产环节,降低分离成本,可以提高反应的效率。从文献归纳总结发现,碱性催化剂(有机、无机碱),碱性负载型催化剂以及光催化剂实现 CO₂-甲醇-甘油三元体系反应合成 GC 联产 DMC 的反应线路可能性最大,如 CaO-ZrO₂、CaO-SiO₂、CaO-ZrO₂-SiO₂、K₂CO₃/ZrO₂、K₂CO₃/SiO₂、NaY-ZrO₂-SiO₂等具有催化该反应体系的可能。

参考文献:

[1] 沈春健,柏子龙.生物甘油合成碳酸甘油酯的工艺[J].化工进展,2008,27(S0):175-178.

[2] 江琦.碳酸二甲酯在化工领域中的运用[J].石油化工,2000,29(2):144-147.

[3] 吴迎春.添加剂在汽油新时代的关键作用[J].石油炼制译丛,1991(10):40-45.

[4] Strain F. Carbonate-haloformate of glycerol and method of producing same; USA, US2446145A[P]. 1948-7-27.

[5] Royer S, Duprez D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides[J]. Chemcatchem, 2011,3(1):24-65.

[6] Teles J H, Rieber N, Harder W. Preparation of glyceryl carbonate; USA, US5359094 A [P]. 1994-10-25.

[7] 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.

[8] Pearson D M, Conley N R, Waymouth R M. Palladium-catalyzed carbonylation of diols to cyclic carbonates [J]. Adv Synth Catal, 2011, 353(16): 3007-3013.

[9] 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]. Mol Catal A: Chem, 2006, 257(1-2): 149-153.

[10] 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): 1308-1313.

[11] Rokicki G, Rakoczy P, Parzuehowski P, et al. Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer ~ glycerol carbonate [J].

Green Chem, 2005, 7: 529-539.

[12] 胡婉男. 脂肪酶 Candida Antarctic B 催化合成碳酸甘油酯的研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2009.

[13] Ochoa gomez J R, Gomez Jimenez, Aberasturi O, et al. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: catalyst screening and reaction optimization [J]. Appl Catal A: Gen, 2009, 366(2): 315-324.

[14] 康丽娟, 赵新强, 安华良, 等. CaO-PbO 催化酯交换合成甘油碳酸酯 [J]. 石油化工, 2011, 2: 140-145.

[15] 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): 1753-1756.

[16] Pan S Y, Zheng L P, Nie R F, et al. Transesterification of glycerol with dimethyl carbonate to glycerol carbonate over Na⁺-based zeolites [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(11): 1772-1777.

[17] 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.

[18] Patel Y, George J, Pillai S M, et al. Effect of lipophilicity of catalyst in cyclic carbonate formation by transesterification of polyhydric alcohols [J]. Green Chem, 2009, 11(7): 1056-1060.

[19] Mouloungui Z, Yoo J W, Gachen C A, et al. Process for the preparation of glycerol carbonate from glycerol and a cyclic organic carbonate, especially ethylene or propylene carbonate; Europe, EP0739888 A1 [P]. 1996-10-30.

[20] 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.

[21] 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.

[22] Rubio M F, Fernandez J F, Calvino C V, et al. Novel hierarchical Co₃O₄/ZnO mixtures by dry nanodispersion and their catalytic application in the carbonylation of glycerol [J]. J Catal, 2010, 275(2): 288-293.

[23] Rokicki G, Kuran W, Pogorzelska M B. Cyclic carbonates from carbon dioxide and oxiranes [J]. Monatsh Chem, 1984, 115: 205-214.

[24] 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: 3331-3333.

[25] Michael N. Synthesis of cyclic carbonates in the presence of dimeric aluminium (salen) catalysts; AU, WO 2008132474 A1, CN101679343A, EP2146977A1 [P]. 2008-11-6.

[26] Curnutt G L. Process of preparing dihydrocarbyl carbonates using a nitrogen-containing coordination com-

- pound supported on activated carbon; USA, US4625044A[P]. 1986-11-25.
- [27] Curnutt G L. Catalytic vapor phase process for producing dihydrocarhyl carbonates; Europe, EP0269718 B1 [P]. 1991-10-16.
- [28] 殷元骐. 羰基合成化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 238-260.
- [29] 赵天生, 韩怡卓, 孙予罕. 碳酸二甲酯的合成方法的研究进展[J]. 石油化工, 1998, 27(6): 457-463.
- [30] J Yong Ryu. Process for making dialkyl carbonates; USA, US5902894[P]. 1999-5-11.
- [31] 江琦, 林齐合, 黄仲涛. 一种碳酸二甲酯的直接合成; 中国, CN1131660A[P]. 1996-9-25.
- [32] Jiang Q, Li T, Liu F, et al. The effect of iodomethane on the direct synthesis of dimethyl carbonate[J]. Chinese Journal of Catalysis, 1999, 20(6): 585-586.
- [33] 江琦, 李涛, 刘峰. 添加剂在碳酸二甲酯直接合成中的作用[J]. 应用化学, 1999, 16(5): 115.
- [34] Kizlink J, Pastucha I. Preparation of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide in the presence of organotin compounds[J]. Collect Czech Commun, 1994, 59: 2116-2118.
- [35] Cai Q, Jin C, Lu B, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide using potassium methoxide as catalyst under mild conditions [J]. Catal Lett, 2005, 103(3-4): 225-228.
- [36] Fang S N, Fujimoto K. Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol catalyzed by base[J]. Appl Catal A: Gen, 1996, 142: L1-L3.
- [37] Zhao T S, Han Y Z, Sun Y H. Novel reaction route for dimethyl carbonate synthesis from CO₂ and methanol[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 62: 187-189.
- [38] Zhao T S, Han Y Z, Sun Y H, et al. Direct synthesis of dimethyl carbonate from supercritical carbon dioxide and methanol[J]. Chin J Catal, 1999, 20(2): 101-102.
- [39] Tomishige K, Sakaihoru T, Ikeda Y, et al. A novel method of direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide catalyzed by zirconia[J]. Catal Lett, 1999, 58: 225-233.
- [40] Jung K T, Bell A T. An in situ infrared study of dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol over zirconia [J]. J Catal, 2001, 204: 339-347.
- [41] Tomishige K, Ikeda Y, Sakaihoru K, et al. Catalytic properties and structure of zirconia catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide[J]. J Catal, 2000, 192: 355-362.
- [42] Jung K T, Bell A T. Effects of catalyst phase structure on the elementary processes involved in the synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide over zirconia[J]. Top Catal, 2002, 20: 97-105.
- [43] Yoshida Y, Aria Y, Kado S, et al. Direct synthesis of organic carbonates from the reaction of CO₂ with methanol and ethanol over CeO₂ catalysts[J]. Catal Today, 2006, 115: 95-101.
- [44] Ikeda Y, Sakaihoru T, Tomishige K, et al. Promoting effect of phosphoric acid on zirconia catalysts in selective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide[J]. Catal Lett, 2000, 66: 59-62.
- [45] Ikeda Y, Asadullah M, Fujimoto K, et al. Structure of the active sites on H₃PO₄/ZrO₂ catalysts for dimethyl carbonate synthesis from methanol and carbon dioxide[J]. J Phys Chem B, 2001, 105: 10653-10658.
- [46] Allaoui L A, Aouissi A. Effect of the Bronsted acidity on the behavior of CO₂ methanol reaction[J]. J Mol Catal A: Chem, 2006, 259: 281-285.
- [47] Jiang C J, Guo Y H, Wang C G, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide in the presence of polyoxometalates under mild conditions[J]. Appl Catal A: Gen, 2003, 256: 203-212.
- [48] He Y G, Zhu J H, Chun Y, et al. The role of solid base played in direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol [J]. Chin J Inorg Chem, 2000, 16: 477-484.
- [49] Zhong S H, Li H S, Xiao X F, et al. Study Cu-Ni/ZrO₂-SiO₂ catalyst for direct synthesis of DMC from CO₂ and CH₃OH[J]. Chin J Catal, 2000, 21(2): 117-120.
- [50] Zhong S H, Li H S, Xiao X F, et al. Cu-Ni/V₂O₅-SiO₂ catalyst for the direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol[J]. Acta Physic-Chimica Sinica, 2000, 16: 226-231.
- [51] Bian J, Xiao M, Wang S J, et al. Novel application of thermally expanded graphite as the support of catalysts for direct synthesis of DMC from CH₃OH and CO₂[J]. J Coll Interf Sci, 2009, 334: 50-57.
- [52] Zhong S H, Li H S, Xiao X F, et al. Effect of K₂O on adsorption and reaction of CO₂ and CH₃OH over Cu-Ni/ZrO₂-SiO₂ catalyst for synthesis of dimethyl carbonate[J]. Chin J Catal, 2001, 22(4): 353-357.
- [53] Wang X J, Xiao M, Wang S J, et al. Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol using supported copper(Ni, V, O) catalyst with photo-assistance[J]. J Mol Catal A: Chem, 2007, 278: 92-96.
- [54] Kong L L, Zhong S H, Liu Y. Potocatalytic reaction for synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and CH₃OH over Cu/NiO-MoO₃/SiO₂ catalyst[J]. Chin J Catal, 2005, 26: 917-922.
- [55] Kong L L, Zhong S H, Liu Y, et al. Study on photocatalytic synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and CH₃OH over Cu/NiO-V₂O₅/SiO₂ catalyst[J]. Acta Chim Sinica, 2006, 64: 409-414.

(责任编辑: 陆雁)