



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110302813 B

(45) 授权公告日 2022.08.16

(21) 申请号 201910669606.7

C07D 317/38 (2006.01)

(22) 申请日 2019.07.24

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 109821560 A, 2019.05.31

申请公布号 CN 110302813 A

CN 101440035 A, 2009.05.27

(43) 申请公布日 2019.10.08

CN 104725344 A, 2015.06.24

(73) 专利权人 惠州宇新化工有限责任公司

CN 101979142 A, 2011.02.23

地址 516081 广东省惠州市大亚湾霞涌石

CA 1063127 A, 1979.09.25

化大道中电厂路2号

审查员 张景怡

(72) 发明人 蒋少鸿 湛明 胡先念

(74) 专利代理机构 北京华创智道知识产权代理

事务所(普通合伙) 11888

专利代理师 彭随丽

(51) Int. Cl.

B01J 27/138 (2006.01)

C07D 317/36 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

一种合成环状碳酸酯的催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种尿素与二元醇反应合成环状碳酸酯的催化剂、其制备方法及应用;属于环状碳酸酯合成技术领域。本发明通过采用密闭式水热合成及高温煅烧的方式在金属氧化物中引入了卤元素得到了卤元素含量为0.2-35wt%的复合物催化剂。所述催化剂具有成本低、选择性强、转化率高、反应条件温和、稳定性好的优点,且具有普遍适用性。

1. 一种复合催化剂的制备方法,其特征在于,所述复合催化剂中卤元素含量为0.2-35wt%,所述的复合催化剂用于以尿素醇解反应合成环状碳酸酯,所述的复合催化剂的表面碱强度通过Hammett指示剂法测定为8~25;所述制备方法包括如下步骤:

步骤1,将水、卤化铵和金属氧化物置于反应釜中,在密封条件下,于80~200℃反应2~24小时,得到固体液体混合物;所述的金属氧化物中的金属选自锂、铍、镁、钙、锶、钡、铜、锌、铝、铁、铅、镓、铟及锆中的一种或多种;

步骤2,从步骤1得到的固体液体混合物得到固体半成品;

步骤3,把步骤2得到的固体半成品于500~800℃的温度下煅烧2~10小时,得到所述催化剂。

2. 根据权利要求1所述的复合催化剂的制备方法,其特征在于,

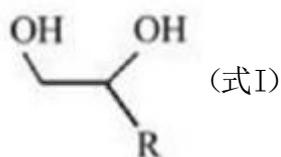
步骤1中,以重量计,包含金属氧化物100份;卤化铵1-50份;水100-500份。

3. 根据权利要求1所述的复合催化剂的制备方法,其特征在于,所述的卤化铵选自氯化铵、溴化铵、碘化铵中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的复合催化剂的制备方法,其特征在于,所述的金属氧化物选自氧化锂、氧化铍、氧化镁、氧化钙、氧化锶、氧化钡、氧化铜、氧化亚铜、氧化锌、氧化铝、氧化铁、氧化铅、氧化镓、氧化铟、氧化锆中的一种或多种。

5. 如权利要求1-4任一项所述的制备方法制备的复合催化剂用于合成环状碳酸酯的用途,以尿素醇解反应合成环状碳酸酯,所述反应所用原料包含二元醇和尿素。

6. 根据权利要求5所述的用途,其特征在于,所述二元醇的结构如式I:



其中,R基团选自氢、由1~10个碳原子构成的链烃基、由3~10个碳原子构成的环烃基、由6~10个碳原子构成的芳烷基、由6~10个碳原子构成的烷芳基,或所述链烃基、所述环烃基、所述芳烷基或所述烷芳基被卤原子、苯基、羟基、胺基中的一种或多种取代的产物。

7. 根据权利要求6所述的用途,其特征在于,所述的R为H、甲基、羟甲基或正丁基。

8. 根据权利要求7或6所述的用途,其特征在于,尿素与二元醇的摩尔比为1:1~1:10,反应温度为100~250℃,反应时间为1~5小时,反应绝对压力为30~80kPa。

## 一种合成环状碳酸酯的催化剂及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种合成环状碳酸酯的新型催化剂,具体地说是涉及一种尿素与二元醇反应合成环状碳酸酯的催化剂;属于环状碳酸酯合成技术领域。

### 背景技术

[0002] 环状碳酸酯由于具有高溶解性、高沸点、低毒、可生物降解等优异性能,而被广泛应用于混合物的萃取分离、有机合成(合成酚醛树脂、聚碳酸酯、热硬化树脂、生物可降解高分子材料等)、高能量密度电池电解液、超临界流体分离技术,化妆品添加剂等领域,而备受重视。

[0003] 环状碳酸酯可通过四种路线获得,一是光气法,二是环氧化法,三是酯交换法,四是尿素醇解法。光气法由于使用了剧毒的 $\text{COCl}_2$ ,且反应后生成的副产物氯化氢具有强腐蚀性,不仅对设备要求高,而且安全性差,目前已经被淘汰。环氧化法以二氧化碳和相应的环氧化物为原料,以金属配位化合物为催化剂。然而,环氧化物处于石油化工行业产业链的上游,需求量大,价格高昂,不易获取。而金属配位化合物催化剂,性能不稳定、容易失活,并且该类催化剂易溶于环状碳酸酯,从而导致额外的下游分离工序。酯交换法以相应的二元醇和碳酸二甲酯或碳酸二乙酯为原料。但是,在原料和产品价格倒挂的形势下(原料价格总和高于环状碳酸酯产品),该合成路线不具有商业价值。尿素醇解法通过尿素与相应的多元醇制备环状碳酸酯,原料来源丰富、价格相对低廉,受上游制约较少,具有较强的经济性。同时,该合成路线副产的氨气可重新用于和二氧化碳反应合成尿素,具有固碳作用,属于环保工艺。

[0004] 目前,尿素醇解法制备环状碳酸酯的催化剂研究和专利报道都集中在碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯这两个单一产品上。虽然有一系列催化剂可以用于合成所述的产品,但所述的催化剂具有明显的选择性,虽然可适用于合成所述的产品,但在需要合成其他环状碳酸酯时,很多催化剂在实际使用中的作用并不理想,该合成路线依然缺乏具有普遍适用性的催化剂。中国发明专利CN103721697A提供了一种合成碳酸丙烯酯的催化剂。该催化剂是由活性组分氧化锌和助剂氧化物组成的复合型氧化物,其组成为Zn的质量含量为1-99%,助剂元素的质量含量为1-99%,其中助剂元素为Fe和Zr的复合物。中国发明专利CN1569810 A公开了一种以脂肪族二元醇为循环剂的尿素醇解合成碳酸二甲酯的方法,其第一步就是通过尿素醇解制备碳酸丙烯酯。该方法中提到了以金属氧化物,如氧化镁、氧化钙、氧化锶、氧化钡、氧化铝、氧化铅、氧化铜、氧化钨、氧化钛、氧化锌、氧化锆、氧化钼、氧化铁、氧化钴、氧化镍、氧化镧中的两种或两种以上组分为催化剂。中国发明专利CN105664953A提供一种尿素醇解合成碳酸乙烯酯的复配催化剂制备工艺,其先将铁盐与锌盐混合研磨后煅烧得到锌铁氧化物,再在得到的锌铁氧化物中采用物理混合方法混入氯化锌得到混合复配催化剂,利用氯原子对羟乙基氨基甲酸酯成环的促进作用提高催化剂的性能。中国发明专利CN102464647A公开了一种五元环状碳酸酯的合成方法,其采用的催化剂的活性组分为锌、镁、铝、镧、铈、钇、锆中的一种或两种金属氧化物的复合,所述催化剂活性组分的前驱体为

硝酸盐、醋酸盐、碳酸盐、硫酸盐或卤化物,其催化剂采用共沉淀法制备,沉淀pH范围8~12。中国发明专利CN104418732A公开了种用尿素与甲醇反应合成碳酸二甲酯的方法,其先将尿素与邻二醇离子液体反应生成环状碳酸酯的离子液体和氨;该步骤中所使用的催化剂选自金属氧化物、金属氯化物、金属硫酸盐、有机锡化物。但其是在特定离子液体存在下才能使用金属氯化物作为制备环状碳酸酯的催化剂,成本高且工业化困难,难以应用于大规模工业化生产。同时,上述的催化剂存在着选择性低、转化率低等不足。

## 发明内容

[0005] 针对现有技术中尿素醇解法制备环状碳酸酯催化剂存在的种种不足,本发明的目的是提供一种成本低、选择性高、转化率高、反应条件温和、稳定性好,且具有普遍适用性的尿素醇解法制备环状碳酸酯的复合催化剂及其制备方法和应用。

[0006] 为了实现本发明的目的,采用以下技术方案:

[0007] 一种用于合成环状碳酸酯的复合催化剂,其特征在于所述的复合催化剂通过在金属氧化物中引入卤元素而获得,所述复合催化剂中卤元素含量为0.2-35wt%;优选为0.3-20wt%,更有选为0.4-5wt%。

[0008] 本发明技术方案的进一步改进在于:所述在金属氧化物中引入卤元素是通过先进行密闭式水热合成及后进行高温煅烧的方式来实现的,所述的高温煅烧温度为500-800℃。

[0009] 本发明技术方案的进一步改进在于:所述的催化剂表面碱强度通过Hammett指示剂法测定为8-25;优选为10-25,进一步优选为12-20,尤其优选为15-17。

[0010] 本发明技术方案的进一步改进在于:所述的金属氧化物中的金属选自锂、铍、镁、钙、锶、钡、铜、锌、铝、铁、铅、镓、铟及锆中的一种、两种或多种;优选为铍、镁、钙、锌、铝及锆中的一种、两种或多种;最有选为镁、锌、铝及锆中的一种、两种或多种。

[0011] 本发明技术方案的进一步改进在于:所述的卤素选自氟、氯、溴、碘中的一种、两种或多种;优选为氯或氟;最优选为氟。

[0012] 本发明还涉及制备所述用于合成环状碳酸酯的复合催化剂的方法,包括如下步骤:

[0013] 步骤1,将水、卤化铵、金属氧化物置于反应釜中,在密封条件下,于80~200℃反应2~24小时,得到固体液体混合物;

[0014] 步骤2,从步骤1得到的固体液体混合物得到固体半成品;

[0015] 步骤3,把步骤2得到的固体半成品于500~800℃的温度下煅烧2~10小时,得到所述催化剂。

[0016] 本发明技术方案的进一步改进在于:其特征在于,步骤1中,以重量计,包含金属氧化物100份;卤化铵1-50份;水100-500份;卤化铵含量优选为1.5-45份,进一步优选为2-40份,尤其优选为2-35份,特别优选为3-30份,极其优选为3-20份,最优选为5-15份;水含量优选为120-450份、进一步优选为150-420份,尤其优选为180-400份,特别优选为200-350份,极其优选为220-300份,最优选为250-280份。

[0017] 本发明技术方案的进一步改进在于:所述的卤化铵选自氟化铵、氯化铵、溴化铵、碘化铵中的一种、两种或多种。

[0018] 本发明技术方案的进一步改进在于:所述的金属氧化物选自氧化锂(Li<sub>2</sub>O)、氧化

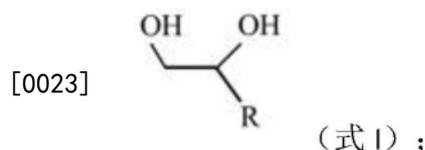
铍(BeO)、氧化镁(MgO)、氧化钙(CaO)、氧化锶(SrO)、氧化钡(BaO)、氧化铜(CuO)、氧化亚铜(Cu<sub>2</sub>O)、氧化锌(ZnO)、氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化铁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化铅(PbO)、氧化镓(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化铟(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)中的一种、两种或多种。

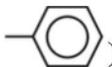
[0019] 本发明还涉及上述的方法制备得到的复合催化剂。

[0020] 本发明还涉及上述的复合催化剂用于合成环状碳酸酯的用途。

[0021] 本发明技术方案的进一步改进在于：所述的复合催化剂用于以尿素醇解反应合成环状碳酸酯，所用原料包含二元醇和尿素。

[0022] 本发明技术方案的进一步改进在于：所述二元醇结构如式I：



[0024] 其中，R基团选自氢；由1~10个碳原子构成的链烃基、由3~10个碳原子构成的环烃基或由6~10个碳原子构成的芳烷基或烷芳基；上述链烃基、环烃基、芳烷基或烷芳基任选地被卤原子(F、Cl、Br、I)、苯基()、羟基(-OH)、胺基(-NH<sub>2</sub>)中的一种或多种取代。

[0025] 本发明技术方案的进一步改进在于：所述的R优选为H、甲基、羟甲基、正丁基或苯基。

[0026] 本发明技术方案的进一步改进在于：尿素与二元醇的摩尔比为1:1~1:10，反应温度为100~250℃，反应时间为1~5小时，反应绝对压力为30~80kPa。优选地，尿素与二元醇的摩尔比为1:1~1:5，反应温度为120~200℃，反应时间为2-4小时，反应绝对压力为40~70kPa。

[0027] 所述合成环状碳酸酯的复合催化剂的方法中，步骤1进行了密闭式水热合成反应，其反应产物通过步骤2得到后，在步骤3中于500-800℃的温度下煅烧，进行高温煅烧。

[0028] 步骤2中，将步骤1得到的固体液体混合物取出，过滤并烘干，以得到固体半成品。步骤2得到固体产品进行步骤3的煅烧处理。经过以上反应及处理过程，赋予了所得催化产品特定的物理化学结构和表面特性。

[0029] 本发明的催化剂在尿素醇解法制备环状碳酸酯领域常用的金属氧化物催化剂的基础上，通过“密闭式水热合成+高温煅烧”的方式在金属氧化物中引入卤元素，得到以金属卤化物与金属氧化物为主体的复合材料催化剂。所述的催化剂利用的是非均相Lewis酸碱表面催化原理催化尿素醇解反应，因此催化剂的表面微观结构对催化活性至关重要。通过本发明的催化剂制备方法，部分卤素原子在制备过程中会掺入到金属氧化物的晶格当中，使得金属卤化物、金属氧化物具有不同含量的表面氧空位、不同程度的晶体缺陷、不同结构的表面电子构型等差异化的表面微观结构，而直观表现就是催化剂表面碱强度的差异化。通过改变卤化源的种类和卤化源的含量，可调节材料的表面微观结构以适应不同的尿素醇解反应体系。因此，和金属卤化物与金属氧化物的简单物理混合相比，本发明的复合催化剂依据的反应原理具有本质上的差异，且所得的催化剂也存在微观结构和表面性能上的显著差异。同时将本申请的催化剂产品与经过物理简单共混金属氧化物和金属卤化物得到的催化剂产品进行了对比，结果显示，本申请获得的催化剂产品的催化活性明显不同，这也说明

了本申请的催化剂产品完全不同于经过物理简单共混金属氧化物和金属卤化物得到的催化剂产品,反向验证了两者在微观结构及表面性能上的差异。另外,将本申请的催化剂产品与现有技术中常用的金属卤化物催化剂相比,其也显示出明显提高的催化剂活性。

[0030] 与现有技术相比,本发明具有以下有益的技术效果:

[0031] 1) 本申请的催化剂在用于尿素醇解法制备环状碳酸酯反应时具有活性高的特点,且具有很好的稳定性;

[0032] 2) 所述的催化剂利用的是非均相Lewis酸碱表面催化原理,采用的是非均相催化,在工业化中可避免或简化产品和催化剂的分离,简化工艺流程,节省投资;所述催化剂原料易得、价格低廉,且制备过程简单,适用于工业化生产过程,具有广阔的工业化应用前景;

[0033] 3) 提供了一类针对尿素醇解制备环状碳酸酯且具有普遍适用性的复合催化剂,丰富了尿素醇解法的催化剂体系,解决了目前催化体系只能针对单一环状碳酸酯产品,例如碳酸丙烯酯或碳酸乙烯酯的难题。

### 具体实施方式

[0034] 下面通过具体的实施方案解释本发明。另外,实施方案应理解为说明性的,而非限制本发明的范围,本发明的实质和范围仅由权利要求书所限定。

[0035] 实施例1

[0036] 以重量份计,将水、卤化铵、金属氧化物按100、2和100加入反应器中并密封。所述的卤化铵为氟化铵,所述的金属氧化物为50重量份 $Al_2O_3$ 和50重量份BeO。然后将所述反应器在80℃下反应2小时。得到固体液体混合物。把固体液体混合物取出,并烘干,得到固体半成品。把得到的固体半成品置于500℃的温度下煅烧2小时,得到催化剂1。

[0037] 实施例2-6

[0038] 实施例2-6采用与实施例1同样的方法制备,区别仅在于原料种类及用量及反应温度、时间和煅烧温度和时间,所述具体的原料及用量以及具体反应和煅烧条件参见表1,从实施例2-6分别得到催化剂2-6。

[0039] 表1原料及用量以及具体反应和煅烧条件

[0040]

实施例编号	1	2	3	4	5	6
水(重量份)	100	200	300	400	500	500
卤化铵(重量份)						
氟化铵	2				5	
氯化铵		10				25
溴化铵			20		5	
碘化铵				2		25
金属氧化物(重量份)						
MgO		50		30		40
$Al_2O_3$	50				20	
ZnO			50	70	20	
CaO		50			40	
ZrO <sub>2</sub>			50			60

BeO	50				20	
反应温度/°C	80	150	180	200	100	100
反应时间/h	2	6	10	12	16	24
煅烧温度/°C	500	600	700	800	600	800
煅烧时间/h	2	2	4	6	8	10

[0041] 利用能谱仪 (EDS) 检测所得催化剂中卤元素在标准状态下的含量, 检测结果见表 2。采用 Hammett 指示剂滴定法对所得的催化剂的表面碱强度进行表征, 检测结果同样列于表 2。表 2 中所述的表面碱强度变化通过测定反应前的金属氧化物的表面碱强度, 以及反应后所得的各催化剂的表面碱强度, 之后计算反应前后两者表面碱强度的差值得到。碱强度发生变化说明通过“密闭式水热合成+高温煅烧”的反应, 得到的复合催化剂的组成、微观结构和表面性能等发生了变化。

[0042] 表 2 催化剂的结构和表面性能表征

催化剂编号	卤元素含量 (wt%)	表面碱强度	表面碱强度变化
1	0.7	9	+2
2	5.0	16	+4
3	12.9	23	+7
4	0.4	15	+4
5	2.3	13	+3
6	25.2	25	+8

[0044] 对比例 1-6

[0045] 对比例 1, ZnO 和 ZrO<sub>2</sub> 的混合物, 将两者以重量比为 1:1 进行混合后, 在与实施例 3 同样的条件下进行煅烧。

[0046] 对比例 2, MgO 和 ZnO 的混合物, 将两者以重量比为 3:7 进行混合后, 在与实施例 4 同样的条件下进行煅烧。

[0047] 对比例 3, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO、CaO 和 BeO 以重量比 1:1:2:1 进行混合后, 在与实施例 5 同样的条件下进行煅烧。

[0048] 对比例 4, ZnCl<sub>2</sub> 作为催化剂。

[0049] 对比例 5, 按照表 2 中实施例 3 的元素组成, 配制 ZnBr<sub>2</sub>、ZnO、ZrO<sub>2</sub> 的混合物 (其中 ZnBr<sub>2</sub>、ZnO、ZrO<sub>2</sub> 的用量比为 0.15:0.40:0.45)。

[0050] 对比例 6, 按照表 2 中实施例 4 的元素组成, 配制 MgI<sub>2</sub>、MgO 和 ZnO 的混合物 (其中 MgI<sub>2</sub>、MgO、ZnO 的用量比为 0.0033:0.2897:0.6980)。

[0051] 采用上述同样的分析方法对对比例 1-6 所得的催化剂进行卤元素含量和表面碱强度进行表征, 结果列于表 3。

[0052] 表 3 对比例中催化剂的卤元素含量

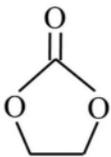
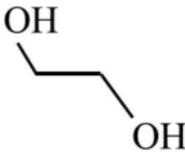
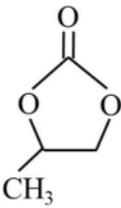
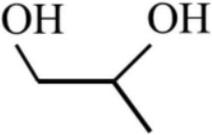
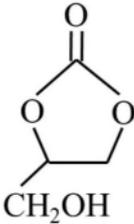
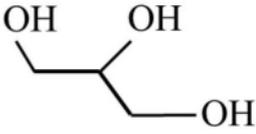
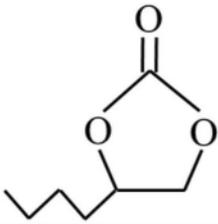
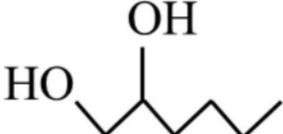
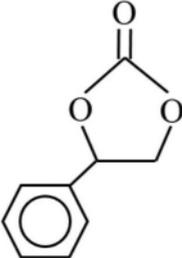
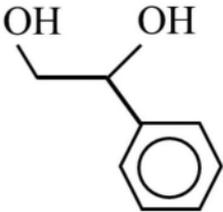
对比例编号	卤元素含量 (wt%)
1	--
2	--
3	--
4	52.0

5	12.9
6	0.4

[0054] 注：上表中，“--”表示未测出明显的卤元素含量。

[0055] 将上述实施例及对比例的催化剂用于催化尿素与二元醇反应制备环状碳酸酯的反应。反应中采用的二元醇及对应得到的环状碳酸酯的结构列于表4。

[0056] 表4二元醇及对应得到的环状碳酸酯的结构

编号	环状碳酸酯	二元醇
1		
2		
[0057] 3		
4		
5		

[0058] 实施例7

[0059] 将尿素与二元醇以摩尔比为1:2加入反应釜，加入催化剂1，控制反应温度为100℃，反应绝对压力为60kPa，保持反应时间为2小时，之后将得到的产品经离心分离。所述的二元醇为乙二醇（即表4中编号为1的二元醇）。然后利用气相色谱检测产物，利用常规的内标法进行计算，得到环状碳酸酯的收率。

[0060] 其中:反应后尿素含量按国标GB/T 696-2008方法测定。

[0061] 反应后环状碳酸酯含量按常规气相色谱内标法测定。

$$[0062] \quad \text{尿素转化率} = \frac{\text{参与反应的尿素量}}{\text{反应原料中使用的尿素总量}} \times 100\% = \frac{1 - m \times x}{M} \times 100\%$$

$$\text{环状碳酸酯选择性} = \frac{\text{生成的环状碳酸酯所对应消耗的尿素量}}{\text{参与反应的尿素量}} \times 100\%$$

[0063]

$$= \frac{m \times y}{1 - m \times x} \times \frac{\text{尿素分子量}}{\text{环状碳酸酯分子量}} \times 100\%$$

[0064] (备注:m—反应后溶液质量,M—反应原料中使用的尿素总量,x—反应后溶液的尿素质量含量,y—反应后溶液的环状碳酸酯质量含量)

[0065] 实施例8-12

[0066] 实施例8-12采用与实施例7同样的方法制备,区别仅在于二元醇种类及用量、催化剂种类及反应温度、时间和压力不同,所采用的具体的二元醇及其用量、催化剂种类以及具体反应条件参见表5。各实施例得到的环状碳酸酯的尿素转化率和环状碳酸酯的选择性数据也列于表5。

[0067] 表5催化剂在催化尿素醇解法制备环状碳酸酯的反应

[0068]

实施例	7	8	9	10	11	12
使用的催化剂编号	1	2	3	4	5	6
使用的二元醇编号	2	3	4	5	2	1
目标环状碳酸酯产品编号	2	3	4	5	2	1
尿醇摩尔比	1:1	1:4	1:8	1:10	1:3	1:5
反应温度/°C	100	170	190	200	250	150
反应压力/kPa (绝对压力)	60	30	50	70	30	80
反应时间/h	2	3	3	3	3	3
尿素转化率/%	95	98	92	99	97	92
环状碳酸酯选择性/%	99	99	97	98	99	95

[0069] 从表5的数据看出,本申请的催化剂在催化尿素醇解法制备环状碳酸酯的反应中,体现出了良好的催化效果,具有很强的催化活性。

[0070] 实施例13-16

[0071] 实施例13-16采用与实施例8类似的方法制备,其均采用催化剂2作为催化剂,区别仅在于二元醇种类及用量及反应温度、时间和压力不同,所述具体的二元醇及其用量以及具体反应条件参见表6。实施例13-16得到的环状碳酸酯的尿素转化率和环状碳酸酯的选择性数据也列于表6。

[0072] 表6环状碳酸酯的尿素转化率和环状碳酸酯的选择性数据

[0073]

实施例	8	13	14	15	16
使用的催化剂编号	2	2	2	2	2
使用的二元醇编号	3	4	5	2	1

目标环状碳酸酯产品编号	3	4	5	2	1
尿醇摩尔比	1:4	1:8	1:10	1:3	1:5
反应温度/°C	170	190	200	250	150
反应压力/kPa (绝对压力)	30	50	70	30	80
反应时间/h	3	3	3	5	3
尿素转化率/%	98	95	92	97	99
环状碳酸酯选择性/%	99	95	91	98	99

[0074] 表6的实验数据证明了本发明的催化剂可用于合成多种环状碳酸酯,其尿素转化率均达到90%以上,环状碳酸酯选择性也在90%以上,具有普适性。

[0075] 对比实施例7-12

[0076] 采用与实施例8类似的方法制备环状碳酸酯,其采用同样的二元醇及反应条件,区别仅在于催化剂的种类不同。所述具体的原料及用量、催化剂种类以及具体反应条件参见表7。对比实施例7-12得到的环状碳酸酯的尿素转化率和环状碳酸酯的选择性数据也列于表7。

[0077] 表7环状碳酸酯的尿素转化率和环状碳酸酯的选择性数据

对比实施例	7	8	9	10	11	12
使用的催化剂来自的对比 例编号	1	2	3	4	5	6
使用的二元醇编号	3	3	3	3	3	3
目标环状碳酸酯产品编号	3	3	3	3	3	3
尿醇摩尔比	1:4	1:4	1:4	1:4	1:4	1:4
反应温度/°C	170	170	170	170/200	170	170
反应压力/kPa (绝对压力)	30	30	30	30	30	30
反应时间/h	3	3	3	5	3	3
尿素转化率/%	80	75	60	45	71	67
环状碳酸酯选择性/%	78	71	54	56	67	60

[0078] 通过上述对比实施例7-12的实验结果可以获知,在其它的反应条件相同的时,采用本发明的催化剂,较使用两种金属氧化物复合得到的催化剂(对比实施例7-8)、多种金属氧化物复合得到的催化剂(对比实施例9)、金属氯化物催化剂(对比实施例10)及同样组成但是通过物理共混获得的金属氯化物与金属氧化物的混合物作为催化剂(对比实施例11-12)相比,极大地提高了尿素转化率及环状碳酸酯的选择性。需要说明的是,对比实施例10中,由于所使用金属氯化物作为催化剂导致反应活性很低,故将反应的时间延长至了5小时,同时在反应3小时后将反应温度提高至200°C以期增加反应的活性。

[0080] 另外,还对本申请的催化剂进行了回收后的重复使用实验,以实施例1-6的催化剂回收后分别重复进行上述7-12的反应,发现实施例1-6的催化剂具有良好的稳定性,重复使

用15次后催化剂的活性基本不变。

[0081] 虽然,上文中已经用一般性说明、具体实施方式及试验,对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的