



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105642359 A

(43) 申请公布日 2016.06.08

(21) 申请号 201410724254.8

(22) 申请日 2014.12.04

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

申请人 中国石油化工股份有限公司抚顺石  
油化工研究院

(72) 发明人 方向晨 张志智 孙万富 张喜文  
孙潇磊 杨超 陈楠 鲁娇

(51) Int. Cl.

*B01J 31/26*(2006.01)

*C07D 317/36*(2006.01)

*C07D 317/38*(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

一种合成碳酸丙烯酯的长寿命催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种合成碳酸丙烯酯的高效催化剂的制备方法,包括如下步骤:(1)将咪唑并[1,2-a]吡嗪与二溴代烷烃溶解在甲醇里,然后将产物进行蒸馏浓缩,去掉甲醇,得到多咪唑化合物;(2)将步骤(1)制备的多咪唑化合物与氯甲基聚苯乙烯在甲苯溶剂中回流1~3天,过滤后洗涤,然后在60~80℃下真空干燥12~24小时,制得活性组分A;(3)将活性组分A与锌盐、间苯二酚甲醛树脂、乌洛托品共同粉碎混合,压片成型制得活性前体B;(4)将活性前体B在氮气保护加热,制成活性前体P;(5)将活性前体P在二溴代烷烃中浸泡,经分离、洗涤、干燥、粉碎得到催化剂C。该方法制备的催化剂活性组分不易流失。

1. 一种合成碳酸丙烯酸酯催化剂的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

(1)将咪唑并[1,2-a]吡嗪与二溴代烷烃溶解在甲醇里,咪唑并[1,2-a]吡嗪与二溴代烷烃摩尔比为 $1:1\sim 2:1$ ,咪唑并[1,2-a]吡嗪与甲醇的质量比为 $1:2\sim 1:5$ ,在 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 下回流 $1\sim 4$ 天,然后将产物进行蒸馏浓缩,去掉甲醇,得到多咪唑化合物;

(2)将步骤(1)制备的多咪唑化合物与氯甲基聚苯乙烯在甲苯溶剂中回流 $1\sim 3$ 天,氯甲基聚苯乙烯微球、多咪唑化合物、甲苯的质量比为 $1:(0.3\sim 0.6):(4\sim 7)$ ,过滤后洗涤,然后在 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 $12\sim 24$ 小时,制得活性组分A;

(3)将活性组分A与锌盐、间苯二酚甲醛树脂、乌洛托品共同粉碎混合,A与锌盐、间苯二酚甲醛树脂、乌洛托品的重量比为 $1:(0.5\sim 1.5):(1\sim 3.5):(0.1\sim 0.35)$ ,压片成型制得活性前体B;

(4)将活性前体B在氮气保护下 $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ 下加热 $0.5\sim 3$ 小时,制成活性前体P;

(5)将活性前体P在二溴代烷烃中 $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ 下浸泡 $1\sim 2$ 天,优选 $30\sim 35^{\circ}\text{C}$ 下浸泡 $1\sim 1.5$ 天,经分离、洗涤、干燥、粉碎得到催化剂C。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)中咪唑并[1,2-a]吡嗪与二溴代烷烃摩尔比为 $1:1.3\sim 1.7:1$ ,咪唑并[1,2-a]吡嗪与甲醇的质量比为 $1:2\sim 1:3$ ,在 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 下回流 $1\sim 2$ 天。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)中二溴代烷烃为1,2-二溴乙烷、1,3-二溴丙烷、1,4-二溴丁烷中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)中回流 $1\sim 2$ 天,氯甲基聚苯乙烯微球、多咪唑化合物、甲苯的质量比为 $1:(0.4\sim 0.5):(4\sim 5)$ ,在 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 $12\sim 16$ 小时,制得活性组分A。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)中氯甲基聚苯乙烯微球即氯球,其颗粒尺寸为 $90\sim 30$ 目,交联度为 $1\sim 7\%$ ,氯质量含量为 $10\sim 17\%$ 。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)中A与锌盐、间苯二酚甲醛树脂、乌洛托品的重量比为 $1:(0.6\sim 1.0):(1\sim 2):(0.1\sim 0.2)$ 。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)中粉碎成120目以下的粉末。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)中压片成型的压力为 $10\sim 20\text{MPa}$ ,在压力下保持的时间为 $2\sim 5$ 分钟。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)中间苯二酚甲醛树脂为热塑性酚醛树脂,软化点在 $90\sim 110^{\circ}\text{C}$ ,游离间苯二酚质量含量为 $0.5\sim 1\%$ ,挥发份质量含量为 $0.5\sim 1\%$ 。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)中锌盐为氟化锌、氯化锌、溴化锌、碘化锌中的一种或几种。

11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(4)中活性前体B在氮气保护下 $160\sim 180^{\circ}\text{C}$ 下加热 $1\sim 2$ 小时。

12. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(5)中二溴代烷烃为1,2-二溴乙烷、1,3-二溴丙烷和1,4-二溴丁烷中的一种或几种。

13. 权利要求1-12之一方法制备的催化剂,其特征在于:该催化剂为圆片状,厚度为 $0.2\sim 0.5\text{cm}$ ,直径为 $1.5\sim 2\text{cm}$ ,氮含量为 $1\sim 3\%$ ,氧含量为 $4\sim 9\%$ ,溴含量为 $7\sim 20\%$ ,氯含量为 $1\sim 10\%$ ,Zn含量为 $4\sim 8\%$ ,余量为碳和氢。

14. 权利要求 13 所述催化剂在合成碳酸丙烯酯中的应用,其特征在於:反应条件如下:  $\text{CO}_2$  与环氧乙烷的摩尔比为 2:1~1.5:1, 体积空速(LHSV)为  $1\sim 3\text{h}^{-1}$ , 反应压力为 2~4MPa, 反应温度为  $90\sim 160^\circ\text{C}$ 。

15. 根据权利要求 14 所述的应用,其特征在於:体积空速(LHSV)为  $1\sim 1.5\text{h}^{-1}$ , 反应压力为 2~3MPa, 反应温度为  $110\sim 120^\circ\text{C}$ 。

## 一种合成碳酸丙烯酯的长寿命催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种合成碳酸丙烯酯的长寿命催化剂及其制备方法,具体地说涉及一种固定床反应器上 CO<sub>2</sub> 与环氧丙烷制备碳酸丙烯酯的催化剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 环氧丙烷与二氧化碳的环加成生成碳酸丙烯酯的反应是放热、体积缩小的反应,产物碳酸丙烯酯是一种性能优良的有机溶剂和有机合成中间体。该反应是实现 CO<sub>2</sub> 减排的重要途径。

[0003] KI 和 TEABr 是最常选用的均相催化剂。在高压下其转化率和选择性都很高。十八烷基三甲基溴化铵和三环己基磷等季铵盐和季膦盐都是很好的催化剂。提高催化剂 KI 在反应中的离子化度可以提高催化活性,聚乙二醇或冠醚螯合后可以在降低反应压力和温度的条件下进一步提高催化活性。季铵盐中加入路易斯酸 CaCl<sub>2</sub> 可以将季铵盐的催化活性提高一倍。

[0004] 多相催化剂具有与产物易分离,可以再生等特点。具有 Lewis 酸碱特性的双金属氧化物催化剂如 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有相对较好的转化率和选择性。但是这些多相催化剂需要溶剂 DMF。如果没有 DMF 做溶剂,或者使用其他非极性溶剂,反应的转化率会更低。SmOCl 做催化剂,使用 DMF 做溶剂,碳酸丙烯酯的收率可以达到 99%。在相同的反应条件下如果不使用溶剂,碳酸丙烯酯的收率仅有 57%。溶剂的加入显然对整个工艺产生不利的影响,需要产物分离等,这降低了产品的品质,增加了成本。以金属氧化物为载体的负载型碱金属卤化物催化体系可催化环氧丙烷与二氧化碳反应生成碳酸丙烯酯。在 ZnO 上负载碘化钾(KI),当负载量为 3mmol/g, CO<sub>2</sub> 初始压力高于 5MPa 后,碳酸丙烯酯产率可以达到 96%。在 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上负载 KI,用于碳酸丙烯酯的气固相连续合成,环氧丙烷的转化率可以达到 93%。但是 KI 为活性组分的负载型催化剂稳定性很差,随着反应时间的延长,活性组分流失严重,转化率迅速下降。以共沉淀、水热处理法制备的 ZnAl 类水滑石既有丰富的碱性位,也有比较强的酸性位。而且层间的阴离子有比较强的亲核性,因此有比较好的催化活性和多相催化效果。

[0005] 碱性分子筛具有较好的活性,不需要溶剂,Cs 离子交换的碱性分子筛具有最好的催化活性。活性位主要是强碱性的 Cs 离子,氧化铝负载的氧化铯具有与碱性分子筛相近的催化活性。他们的活性与 TEABr 的活性相当。碱金属离子的正电离子性是影响催化剂活性主要因素,催化剂活性随着碱金属离子的正电离子性而增强,顺序如下: Cs>K>Na。但是含有碱金属的催化剂的一个严重问题是碱土金属的流失,造成催化剂的使用寿命很短。SmOCl 也是一种较好的多相催化剂,但是其催化活性显著低于 Cs-P-SiO<sub>2</sub>, Cs-P-SiO<sub>2</sub> 一种无卤催化剂,具有高活性,但是活性组分流失严重,催化剂的寿命很短。

[0006] 在多相催化剂的研究方面,带有季铵盐基团的碱性树脂具有催化活性,但是活性较低,只有在高温高压下,反应才能完全进行。更好的催化剂是均相催化剂嫁接在介孔 SiO<sub>2</sub> 上。壳聚糖和纤维素是一类较为重要的催化剂,他与季铵盐或离子液体同时作为催化剂,具有较高的催化活性。壳聚糖作为催化剂,离子液体为溶剂催化碳酸丙烯酯合成,实现了低温

低压下的高效合成。

[0007] 最近十年碳酸丙烯酯合成的重要进展是离子液体催化剂的研究。研究的离子液体主要是咪唑类。离子液体具有极高的催化活性,在离子液体上嫁接各种官能团,进一步提高其催化性能,最重要的进展是在离子液体上嫁接了醇羟基或羧基。以及将离子液体嫁接到含有醇羟基或羧基的其他载体上,例如壳聚糖、羧甲基纤维素等。制备了嫁接双醇羟基的咪唑催化剂,双醇基团的嫁接提高了离子液体的催化活性。

[0008] 专利 CN02158701.9 公开了一种固体催化剂,以活性炭、金属氧化物或分子筛为载体,钾盐为活性组分。反应在高压釜中进行,反应需要补充碘甲烷作为碘化剂。

[0009] 专利 CN200910237124.0,提出了一种固体催化剂,以正硅酸乙酯水解制备的  $\text{SiO}_2$  为载体,以锌盐、卤素和有机胺为活性组份。反应物具有较高的转化率。

[0010] 专利 CN201210215810.X 公开了一种合成碳酸丙烯酯的催化剂,以介孔氧化硅泡沫材料为载体,以离子液体为活性组份。

[0011] 专利 CN201110275209.5 公开了一种合成碳酸丙烯酯的催化剂,以聚二乙烯苯聚合物为载体,以咪唑类离子液体为活性组分。以釜式反应器内的环氧化物与  $\text{CO}_2$  的反应进行催化剂的评价,催化剂的活性很高。

[0012] 专利 CN201210184990.X 公开了一种合成碳酸丙烯酯的催化剂,以聚苯乙烯聚合物为载体,以季铵盐为活性组分。

[0013] 专利 CN201310429816.1 公开了一种合成碳酸丙烯酯的催化剂,以酚醛树脂介孔材料为载体,以咪唑为活性组分。将咪唑固载到氯甲基化的 FDU 介孔酚醛树脂上,制得氯甲基化的 FDU 介孔酚醛树脂负载咪唑离子液体前体,然后将负载咪唑离子液体前体与含有不同官能团的卤代物反应制成催化剂。催化剂用于多种环氧化物与  $\text{CO}_2$  的反应,催化活性较高。

[0014] 但是目前所使用的催化剂存在许多的问题,均相催化剂不易分离,无机离子如碱金属离子负载的催化剂存在活性组分易流失的问题。而季铵盐或离子液体嫁接的催化剂,也通常存在活性组分流失,催化活性下降的问题。

## 发明内容

[0015] 本发明所要解决的技术问题是提供一种活性组分不易流失的  $\text{CO}_2$  和环氧丙烷合成碳酸丙烯酯的高效催化剂及其制备方法。

[0016] 本发明提供的催化剂的制备方法包括如下步骤:

(1) 将咪唑并 [1,2-a] 吡嗪与二溴代烷烃溶解在甲醇里,咪唑并 [1,2-a] 吡嗪与二溴代烷烃摩尔比为 1:1~2:1,咪唑并 [1,2-a] 吡嗪与甲醇的质量比为 1:2~1:5,在 40~60℃ 下回流 1~4 天,然后将产物进行蒸馏浓缩,去掉甲醇,得到多咪唑化合物,优选咪唑并 [1,2-a] 吡嗪与二溴代烷烃摩尔比为 1:1.3~1.7:1,咪唑并 [1,2-a] 吡嗪与甲醇的质量比为 1:2~1:3,在 50~60℃ 下回流 1~2 天;

(2) 将步骤(1)制备的多咪唑化合物与氯甲基聚苯乙烯微球在甲苯溶剂中回流 1~3 天,优选 1~2 天,氯甲基聚苯乙烯微球、多咪唑化合物、甲苯的质量比为 1:(0.3~0.6):(4~7),优选 1:(0.4~0.5):(4~5),过滤后洗涤,然后在 60~80℃ 下真空干燥 12~24 小时,优选在 70~80℃ 下真空干燥 12~16 小时,制得活性组分 A;

(3) 将活性组分 A 与锌盐、间苯二酚甲醛树脂、乌洛托品共同粉碎混合, A 与锌盐、间苯二酚甲醛树脂、乌洛托品的重量比为  $1:(0.5\sim 1.5):(1\sim 3.5):(0.1\sim 0.35)$ , 优选重量比为  $1:(0.6\sim 1.0):(1\sim 2):(0.1\sim 0.2)$ , 压片成型制得活性前体 B;

(4) 将活性前体 B 在氮气保护下  $120\sim 180^{\circ}\text{C}$  下加热  $0.5\sim 3$  小时, 优选  $160\sim 180^{\circ}\text{C}$  下加热  $1\sim 2$  小时, 制成活性前体 P;

(5) 将活性前体 P 在二溴代烷烃中  $30\sim 40^{\circ}\text{C}$  下浸泡  $1\sim 2$  天, 优选  $30\sim 35^{\circ}\text{C}$  下浸泡  $1\sim 1.5$  天, 经分离、洗涤、干燥、粉碎得到催化剂 C。

[0017] 催化剂制备步骤(1)中所说的二溴代烷烃为 1,2-二溴乙烷、1,3-二溴丙烷和 1,4-二溴丁烷, 优选为 1,2-二溴乙烷。

[0018] 催化剂制备步骤(2)中所说的氯甲基聚苯乙烯微球即氯球, 其颗粒尺寸为  $90\sim 30$  目, 交联度为  $1\sim 7\%$ , 氯质量含量为  $10\sim 17\%$ 。

[0019] 催化剂制备步骤(3)中粉碎成 120 目以下的粉末。压片成型的压力为  $10\sim 20\text{MPa}$ , 在压力下保持的时间为  $2\sim 5$  分钟。所说的间苯二酚甲醛树脂为热塑性酚醛树脂, 软化点在  $90\sim 110^{\circ}\text{C}$ , 游离间苯二酚质量含量为  $0.5\sim 1\%$ , 挥发份质量含量为  $0.5\sim 1\%$ 。所说的锌盐为氟化锌、氯化锌、溴化锌或碘化锌。优选为溴化锌。

[0020] 催化剂制备步骤(5)中所说的二溴代烷烃为 1,2-二溴乙烷、1,3-二溴丙烷和 1,4-二溴丁烷, 优选为 1,3-二溴丙烷。

[0021] 本发明催化剂的特征如下: 催化剂为圆片状, 厚度为  $0.2\sim 0.5\text{cm}$ , 直径为  $1.5\sim 2\text{cm}$ , 氮含量为  $1\sim 3\%$ , 氧含量为  $4\sim 9\%$ , 溴含量为  $7\sim 20\%$ , 氯含量为  $1\sim 10\%$ , Zn 含量为  $4\sim 8\%$ , 余量为碳和氢。

[0022] 上述催化剂在  $\text{CO}_2$  与环氧丙烷催化反应的条件如下:  $\text{CO}_2$  与环氧乙烷的摩尔比为  $2:1\sim 1.5:1$ , 体积空速(LHSV)为  $1\sim 3\text{h}^{-1}$ , 反应压力为  $2\sim 4\text{MPa}$ , 反应温度为  $90\sim 160^{\circ}\text{C}$ , 优选  $\text{CO}_2$  与环氧乙烷的摩尔比为  $2:1$ , 体积空速(LHSV)为  $1\sim 1.5\text{h}^{-1}$ , 反应压力为  $2\sim 3\text{MPa}$ , 反应温度为  $110\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。

[0023] 与现有的催化剂比较, 本发明的催化剂具有如下特点:

(1) 催化剂制备方法工艺简单, 无特殊的环保要求。

[0024] (2) 本发明催化剂活性组分流失率低, 催化剂寿命长。

[0025] (3) 本发明催化剂具有很高的催化活性。

## 具体实施方式

[0026] 下面结合具体实施例对本发明的技术方案作进一步的说明, 以下 % 若无特别说明为质量百分含量。实施例中所使用的氯球为市售, 颗粒尺寸为  $40\sim 120$  目, 氯含量为  $16\%$ , 交联率为  $6\%$ 。使用的间苯二酚甲醛树脂为市售树脂, 游离酚含量为  $1\%$ , 挥发份含量为  $0.5\%$ , 软化点为  $99\sim 109^{\circ}\text{C}$ 。催化剂的元素检测采用日本理学公司生产的 ZSX100e 型 X-射线荧光光谱仪。

[0027] 实施例 1

(1) 将 11 克咪唑并 [1,2-a] 吡嗪与 19 克 1,2-二溴乙烷溶解在 30 克甲醇里, 在  $50^{\circ}\text{C}$  下回流 2 天。然后将产物进行蒸馏浓缩, 得到一种油状的长链多咪唑化合物。

[0028] (2) 将 20 克多咪唑化合物与 40 克氯甲基聚苯乙烯微球在 200 克甲苯中回流 2 天。

过滤后分别用甲苯和碳酸丙烯酯洗涤三次,然后在 70℃下真空干燥 24 小时,制得活性组分 A1。

[0029] (3)将 20 克活性组分 A 与 10 克氯化锌、20 克间苯二酚甲醛树脂、2 克乌洛托品共同粉碎混合,粉碎成 120 目以下的粉末。将粉末进行压片,压片成型的压力为 12MPa,在压力下保持的时间为 3 分钟。制得活性前体 B1。

[0030] (4)将活性前体 B 在氮气保护下 180℃下加热 2 小时。制成活性前体 P1。

[0031] (5)将活性前体 P1 在 1,2-二溴乙烷中 35℃下浸泡 2 天,分离并用乙醇洗涤,干燥。然后将其粉碎成 20~40 目的颗粒,利于微反评价,得到催化剂 C1。催化剂 C1 的组成列于表 1。

#### [0032] 实施例 2

(1)将 11 克咪唑并 [1,2-a] 吡嗪与 19 克 1,2-二溴乙烷溶解在 30 克甲醇里,在 50℃下回流 4 天。然后将产物进行蒸馏浓缩,得到一种油状的长链多咪唑化合物。

[0033] (2)将 20 克多咪唑化合物与 40 克氯甲基聚苯乙烯微球在 200 克甲苯中回流 1 天。过滤后分别用甲苯和碳酸丙烯酯洗涤三次,然后在 70℃下真空干燥 24 小时,制得活性组分 A2。

[0034] (3)将 20 克活性组分 A2 与 15 克溴化锌、20 克间苯二酚甲醛树脂、2 克乌洛托品共同粉碎混合,粉碎成 120 目以下的粉末。将粉末进行压片,压片成型的压力为 12MPa,在压力下保持的时间为 3 分钟。制得活性前体 B2。

[0035] (4)将活性前体 B2 在氮气保护下 180℃下加热 2 小时。制成活性前体 P2。

[0036] (5)将活性前体 P2 在 1,2-二溴乙烷中 35℃下浸泡 2 天,分离并用乙醇洗涤,干燥。然后将其粉碎成 20~40 目的颗粒,利于微反评价,得到催化剂 C2。催化剂 C2 的组成列于表 1。

#### [0037] 实施例 3

(1)将 11 克咪唑并 [1,2-a] 吡嗪与 19 克 1,2-二溴乙烷溶解在 30 克甲醇里,在 50℃下回流 2 天。然后将产物进行蒸馏浓缩,得到一种油状的长链多咪唑化合物。

[0038] (2)将 20 克多咪唑化合物与 40 克氯甲基聚苯乙烯微球在 200 克甲苯中回流 3 天。过滤后分别用甲苯和碳酸丙烯酯洗涤三次,然后在 70℃下真空干燥 24 小时,制得活性组分 A3。

[0039] (3)将 20 克活性组分 A3 与 30 克溴化锌、20 克间苯二酚甲醛树脂、2 克乌洛托品共同粉碎混合,粉碎成 120 目以下的粉末。将粉末进行压片,压片成型的压力为 12MPa,在压力下保持的时间为 3 分钟。制得活性前体 B3。

[0040] (4)将活性前体 B3 在氮气保护下 180℃下加热 1 小时。制成活性前体 P3。

[0041] (5)将活性前体 P3 在 1,3-二溴丙烷中 35℃下浸泡 2 天,分离并用乙醇洗涤,干燥。然后将其粉碎成 20~40 目的颗粒,利于微反评价,得到催化剂 C3。催化剂 C3 的组成列于表 1。

#### [0042] 实施例 4

(1)将 11 克咪唑并 [1,2-a] 吡嗪与 10 克 1,2-二溴乙烷溶解在 30 克甲醇里,在 50℃下回流 2 天。然后将产物进行蒸馏浓缩,得到一种油状的长链多咪唑化合物。

[0043] (2)将 20 克多咪唑化合物与 40 克氯甲基聚苯乙烯微球在 200 克甲苯中回流 2 天。

过滤后分别用甲苯和碳酸丙烯酯洗涤三次,然后在 70℃下真空干燥 24 小时,制得活性组分 A4。

[0044] (3)将 20 克活性组分 A4 与 15 克溴化锌、70 克间苯二酚甲醛树脂、7 克乌洛托品共同粉碎混合,粉碎成 120 目以下的粉末。将粉末进行压片,压片成型的压力为 12MPa,在压力下保持的时间为 3 分钟。制得活性前体 B4。

[0045] (4)将活性前体 B4 在氮气保护下 130℃下加热 3 小时。制成活性前体 P4。

[0046] (5)将活性前体 P4 在 1,3-二溴丙烷中 35℃下浸泡 2 天,分离并用乙醇洗涤,干燥。然后将其粉碎成 20~40 目的颗粒,利于微反评价,得到催化剂 C4。催化剂 C4 的组成列于表 1。

#### [0047] 实施例 5

(1)将 11 克咪唑并 [1,2-a] 吡嗪与 15 克 1,2-二溴乙烷溶解在 30 克甲醇里,在 50℃下回流 2 天。然后将产物进行蒸馏浓缩,得到一种油状的长链多咪唑化合物。

[0048] (2)将 12 克多咪唑化合物与 40 克氯甲基聚苯乙烯微球在 200 克甲苯中回流 2 天。过滤后分别用甲苯和碳酸丙烯酯洗涤三次,然后在 70℃下真空干燥 24 小时,制得活性组分 A5。

[0049] (3)将 20 克活性组分 A5 与 15 克溴化锌、40 克间苯二酚甲醛树脂、4 克乌洛托品共同粉碎混合,粉碎成 120 目以下的粉末。将粉末进行压片,压片成型的压力为 12MPa,在压力下保持的时间为 3 分钟。制得活性前体 B5。

[0050] (4)将活性前体 B5 在氮气保护下 180℃下加热 2 小时。制成活性前体 P5。

[0051] (5)将活性前体 P5 在 1,3-二溴丙烷中 35℃下浸泡 2 天,分离并用乙醇洗涤,干燥。然后将其粉碎成 20~40 目的颗粒,利于微反评价,得到催化剂 C5。催化剂 C5 的组成列于表 1。

#### [0052] 实施例 6

(1)将 8.5 克咪唑并 [1,2-a] 吡嗪与 15 克 1,2-二溴乙烷溶解在 30 克甲醇里,在 50℃下回流 2 天。然后将产物进行蒸馏浓缩,得到一种油状的长链多咪唑化合物。

[0053] (2)将 12 克多咪唑化合物与 40 克氯甲基聚苯乙烯微球在 200 克甲苯中回流 2 天。过滤后分别用甲苯和碳酸丙烯酯洗涤三次,然后在 70℃下真空干燥 24 小时,制得活性组分 A6。

[0054] (3)将 20 克活性组分 A6 与 15 克溴化锌、40 克间苯二酚甲醛树脂、4 克乌洛托品共同粉碎混合,粉碎成 120 目以下的粉末。将粉末进行压片,压片成型的压力为 12MPa,在压力下保持的时间为 3 分钟。制得活性前体 B6。

[0055] (4)将活性前体 B6 在氮气保护下 180℃下加热 2 小时。制成活性前体 P6。

[0056] (5)将活性前体 P6 在 1,3-二溴丙烷中 40℃下浸泡 2 天,分离并用乙醇洗涤,干燥。然后将其粉碎成 20~40 目的颗粒,利于微反评价,得到催化剂 C6。催化剂 C6 的组成列于表 1。

#### [0057] 比较例 1

(3)将 20 克活性组分 A 与 10 克氯化锌、20 克间苯二酚甲醛树脂、2 克乌洛托品共同粉碎混合,粉碎成 120 目以下的粉末。将粉末进行压片,压片成型的压力为 12MPa,在压力下保持的时间为 3 分钟。制得活性前体 B1。



[0058] (4)将活性前体 B 在氮气保护下 180℃下加热 2 小时。制成活性前体 P1。

[0059] 将 40g 氯球、20g 1- 甲基咪唑和 200g 甲苯加入到三颈烧瓶中,在 110℃下回流 2 天。过滤后用甲苯和碳酸丙烯酯洗涤三次,然后在 70℃下真空干燥 24 小时,制得活性组分 Ap。

[0060] 将 20 克活性组分 Ap 与 10 克溴化锌、20 克间苯二酚甲醛树脂、2 克乌洛托品共同粉碎混合,粉碎成 120 目以下的粉末。将粉末进行压片,压片成型的压力为 12MPa,在压力下保持的时间为 3 分钟。然后在氮气保护下 180℃下加热 2 小时。得到催化剂 Cp。

[0061] 实施例 1~6 及比较例 1 所制备催化剂的元素组成如表 1 所示。

[0062] 表 1 催化剂的性质

| 催<br>化剂 | N%  | O%  | Br%  | Cl% | Zn% |
|---------|-----|-----|------|-----|-----|
| C1      | 2.2 | 4.0 | 7.8  | 9.4 | 4.9 |
| C2      | 2.7 | 4.3 | 17.3 | 2.6 | 7.1 |
| C3      | 2.3 | 3.9 | 15.7 | 2.0 | 6.4 |
| C4      | 2.1 | 7.6 | 11.4 | 1.6 | 3.8 |
| C5      | 2.5 | 6.2 | 12.9 | 1.3 | 4.2 |
| C6      | 2.4 | 5.9 | 12.7 | 1.4 | 3.7 |
| Cp      | 2.2 | 3.4 | 15.4 | 1.2 | 4.2 |

实施例 7

将实施例 1 催化剂装入反应器中,反应条件如下:CO<sub>2</sub> 与环氧丙烷的摩尔比为 2 :1,体积空速为 1h<sup>-1</sup>,反应温度为 120℃,反应压力为 2MPa。反应结果列于表 2。

[0063] 实施例 8

将实施例 2 催化剂装入反应器中,反应条件如实施例 1,反应结果列于表 2。

[0064] 实施例 9

将实施例 3 催化剂装入反应器中,反应条件如实施例 1,反应结果列于表 2。

[0065] 实施例 10

将实施例 4 催化剂装入反应器中,反应条件如实施例 1,反应结果列于表 2。

[0066] 实施例 11

将实施例 5 催化剂装入反应器中,反应条件如实施例 1,反应结果列于表 2。

[0067] 实施例 12

将实施例 6 催化剂装入反应器中,反应条件如实施例 1,反应结果列于表 2。

[0068] 实施例 13

将实施例 2 催化剂装入反应器中,反应条件如下:CO<sub>2</sub> 与环氧丙烷的摩尔比为 2 :1,体积空速为 1.5h<sup>-1</sup>,反应温度为 110℃,反应压力为 2MPa。反应结果列于表 2。

[0069] 实施例 14

反应条件如下:CO<sub>2</sub> 与环氧丙烷的摩尔比为 2 :1,体积空速为 1.5h<sup>-1</sup>,反应温度为 100℃,反应压力为 2MPa。反应结果列于表 2。

## [0070] 对比例 2

将对比例 1 催化剂装入反应器中,反应条件如实施例 1,反应结果列于表 2。

[0071] 将本发明所制备的催化剂在固定床微反装置上进行了活性评价。将 30ml 催化剂装入直径 20mm,长 1200mm 的反应管中,检查气密性,然后快速升温至 90℃,然后缓慢升温至反应温度,以避免反应剧烈进行,造成飞温。反应温度恒定 1 小时后,开始取样。反应 2 周后第二次取样。评价结果如表 2。反应结果表明本发明催化剂是高活性的催化剂,在反应条件下反应物的转化率很高,产物的选择性达到了 99% 以上。对反应后催化剂中 N 元素含量进行了测定,将运转前后催化剂的 N 元素含量进行比较,得到运转后的催化剂 N 元素流失率,列于表 2。催化剂中的含氮官能团是催化剂的活性中心。N 元素的流失率很低,表明催化剂的活性稳定性好。本发明的催化剂具有较低的 N 元素流失率,很好的催化活性稳定性,显著优于对比实施例。

[0072] 表 2 催化剂评价结果

| 实<br>例 | 催化剂 | 转化率% |     | 选择性% | N 流失<br>率% |
|--------|-----|------|-----|------|------------|
|        |     | 1h   | 2 周 |      |            |
| 7      | C1  | 73   | 74  | 99   | 14         |
| 8      | C2  | 100  | 98  | 99   | 12         |
| 9      | C3  | 100  | 99  | 99   | 7          |
| 10     | C4  | 91   | 91  | 99   | 9          |
| 11     | C3  | 96   | 96  | 99   | 8          |
| 12     | C6  | 97   | 94  | 99   | 17         |
| 13     | C2  | 99   | 99  | 99   | 6          |
| 14     | C2  | 96   | 97  | 99   | 5          |
| 对比例    | Cp  | 73   | 55  | 99   | 43         |