(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106457233 A
(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201480078714.2
(22)申请日 2014.05.14
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.11.09
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2014/077472 2014.05.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/172332 EN 2015.11.19
(71)申请人 华东理工大学
地址 200237 上海市徐汇区梅陇路130号
(72)发明人 侯震山 宋宝宁
(74)专利代理机构 北京市铸成律师事务所 11313
代理人 郝文博 郗名悦
(51)Int.Cl.
*B01J 31/06*(2006.01)
*C07C 69/96*(2006.01)
*C07C 68/04*(2006.01)

权利要求书5页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

用于制备环状碳酸酯的催化剂和方法

(57)摘要

公开了用于制备环状碳酸酯的催化剂和方法。催化剂可包括至少一种聚合物季铵盐、至少一种金属卤化物和硅胶。制备环状碳酸酯的方法可包括形成包括催化剂和环氧化物的混合物，以及使混合物与二氧化碳在反应器内在形成碳酸丙烯酯的条件下接触。

CN 106457233 A

1.一种催化剂,其包含:

至少一种聚合物季铵盐;

至少一种金属卤化物;以及

硅胶。

2.如权利要求1所述的催化剂,其中所述至少一种聚合物季铵盐是聚二甲基二烯丙基溴化铵。

3.如权利要求1所述的催化剂,其中所述至少一种聚合物季铵盐是聚二甲基二烯丙基氯化铵。

4.如权利要求1至3中任一项所述的催化剂,其中所述至少一种金属卤化物是$ZnBr_2$、$ZnCl_2$、$FeCl_3$、$AlCl_3$、NaCl、$CaCl_2$、$Zn(OAc)_2$、LiBr或其组合。

5.如权利要求1至4中任一项所述的催化剂,其中所述金属卤化物与包括所述聚合物季铵盐、所述金属卤化物和所述硅胶的总质量的质量比是大约1:200至大约1:100。

6.如权利要求1至5中任一项所述的催化剂,其中所述聚合物季铵盐与金属卤化物的摩尔比是大约2:1。

7.如权利要求1至6中任一项所述的催化剂,其中所述聚合物季铵盐与所述硅胶的质量比是大约1:20至大约1:5。

8.一种制备催化剂的方法,所述方法包括:

孵化包含至少一种聚合物季铵盐、至少一种金属卤化物和溶剂的第一混合物;

添加硅胶至所述第一混合物以形成第二混合物;

孵化所述第二混合物;以及

从所述第二混合物去除所述溶剂以获得所述催化剂。

9.如权利要求8所述的方法,其中所述催化剂是固体。

10.如权利要求8或权利要求9所述的方法,进一步包括研磨所述催化剂以获得所述催化剂的粉末形式。

11.如权利要求8至10中任一项所述的方法,其中孵化所述第一混合物包括孵化至少10小时。

12.如权利要求8至10中任一项所述的方法,其中孵化所述第一混合物包括孵化等于或少于大约18小时的时间。

13.如权利要求8至10中任一项所述的方法,其中孵化所述第一混合物包括孵化等于大约12小时的时间。

14.如权利要求8至13中任一项所述的方法,进一步包括混合有机溶剂和水以在孵化所述第一混合物之前形成所述溶剂。

15.如权利要求14所述的方法,其中所述有机溶剂与所述有机溶剂和水的总体积的体积比是大约1:9至3:7。

16.如权利要求14或15所述的方法,其中所述有机溶剂是乙醇。

17.如权利要求14或15所述的方法,其中所述有机溶剂是甲醇。

18.如权利要求8至17中任一项所述的方法,其中所述至少一种聚合物季铵盐在所述第一混合物中以至少大约0.01g/ml的浓度存在。

19.如权利要求8至17中任一项所述的方法,其中所述至少一种聚合物季铵盐在所述第

一混合物中以等于或小于大约0.05g/ml的浓度存在。

20.如权利要求8至17中任一项所述的方法，其中所述至少一种聚合物季铵盐在所述第一混合物中以大约0.02g/ml的浓度存在。

21.如权利要求8至20中任一项所述的方法，其中所述聚合物季铵盐是聚二甲基二烯丙基氯化铵、聚二甲基二烯丙基溴化铵或其组合。

22.如权利要求21所述的方法，其中所述聚合物季铵盐是聚二甲基二烯丙基溴化铵，并且所述方法进一步包括使聚二甲基二烯丙基氯化铵经受离子交换剂以在孵化所述第一混合物之前获得所述聚二甲基二烯丙基溴化铵。

23.如权利要求8至22中任一项所述的方法，其中所述金属卤化物在所述第一混合物中以至少大约0.010g/ml的浓度存在。

24.如权利要求8至22中任一项所述的方法，其中所述金属卤化物在所述第一混合物中以小于或等于大约0.025g/ml的浓度存在。

25.如权利要求8至22中任一项所述的方法，其中所述金属卤化物在所述第一混合物中以大约0.015g/ml的浓度存在。

26.如权利要求8至25中任一项所述的方法，其中所述金属卤化物是$ZnBr_2$、$ZnCl_2$、$FeCl_3$、$AlCl_3$、NaCl、$CaCl_2$、$Zn(OAc)_2$LiBr或其任意组合。

27.如权利要求8至26中任一项所述的方法，其中孵化所述第一混合物包括在至少大约70℃的温度孵化。

28.如权利要求8至26中任一项所述的方法，其中孵化所述第一混合物包括在低于或等于大约90℃的温度孵化。

29.如权利要求8至26中任一项所述的方法，其中孵化所述第一混合物包括在大约80℃的温度孵化。

30.如权利要求8至29中任一项所述的方法，其中聚合物季铵盐和所述金属卤化物在所述第一混合物中以至少大约1:4的摩尔比存在。

31.如权利要求8至29中任一项所述的方法，其中聚合物季铵盐和所述金属卤化物在所述第一混合物中以小于或等于大约4:1的摩尔比存在。

32.如权利要求8至29中任一项所述的方法，其中聚合物季铵盐和所述金属卤化物在所述第一混合物中以大约2:1的摩尔比存在。

33.如权利要求8至32中任一项所述的方法，其中所述硅胶在所述第二混合物中以至少大约0.05g/ml的浓度存在。

34.如权利要求8至32中任一项所述的方法，其中所述硅胶在所述第二混合物中以小于或等于大约0.25g/ml的浓度存在。

35.如权利要求8至32中任一项所述的方法，其中所述硅胶在所述第二混合物中以大约0.1g/ml的浓度存在。

36.如权利要求8至35中任一项所述的方法，其中孵化所述第二混合物包括孵化至少大约4小时。

37.如权利要求8至35中任一项所述的方法，其中孵化所述第二混合物包括孵化等于或少于大约8小时的时间。

38.如权利要求8至35中任一项所述的方法，其中孵化所述第二混合物包括孵化大约6

小时。

39.如权利要求8至38中任一项所述的方法，其中孵化所述第二混合物包括在至少大约70℃的温度孵化。

40.如权利要求8至38中任一项所述的方法，其中孵化所述第二混合物包括在低于或等于大约85℃的温度孵化。

41.如权利要求8至38中任一项所述的方法，其中孵化所述第二混合物包括在大约70℃的温度孵化。

42.如权利要求8至41中任一项所述的方法，其中从所述第二混合物去除所述溶剂包括抽吸所述第二混合物。

43.如权利要求42所述的方法，其中抽吸所述第二混合物包括在至少大约70℃的温度抽吸。

44.如权利要求42所述的方法，其中抽吸所述第二混合物包括在等于或低于大约120℃的温度抽吸。

45.一种制备环状碳酸酯的方法，所述方法包含：

提供催化剂，其包含：

至少一种聚合物季铵盐；

至少一种金属卤化物；以及

硅胶；

形成包含所述催化剂和环氧化物的混合物；以及

使所述混合物与二氧化碳在反应器内在形成所述环状碳酸酯的条件下接触。

46.如权利要求45所述的方法，其中所述环氧化物是氧化丙烯、环氧氯丙烷、氧化苯乙烯、1-己烯氧化物或其组合。

47.如权利要求45或46所述的方法，其中所述反应器在所述反应器的至少内表面上具有不粘衬垫。

48.如权利要求47所述的方法，其中所述不粘衬垫包含聚四氟乙烯。

49.如权利要求47所述的方法，其中所述不粘衬垫包含玻璃衬层。

50.如权利要求45至49中任一项所述的方法，其中反应器是压力反应器。

51.如权利要求50所述的方法，其中所述压力反应器被配置为保持至少大约0MPa的压强。

52.如权利要求50所述的方法，其中压力反应器被配置为保持等于或小于大约5MPa的压强。

53.如权利要求45至52中任一项所述的方法，其中所述混合物进一步包含溶剂。

54.如权利要求53所述的方法，其中所述溶剂是十二烷。

55.如权利要求45至54中任一项所述的方法，其中所述催化剂以按重量计至少大约5％的量在所述混合物中存在。

56.如权利要求45至54中任一项所述的方法，其中所述催化剂以按重量计小于或等于大约20％的量在所述混合物中存在。

57.如权利要求45至56中任一项所述的方法，其中所述环氧化物以按重量计至少大约85％的量在所述混合物中存在。

58.如权利要求45至56中任一项所述的方法，其中所述环氧化物在所述混合物中以按重量计等于或小于大约95％的量存在。

59.如权利要求54所述的方法，其中所述十二烷以按重量计至少大约5％的量在所述混合物中存在。

60.如权利要求54所述的方法，其中所述十二烷以按重量计大约10％的量在所述混合物中存在。

61.如权利要求45至60中任一项所述的方法，进一步包括将二氧化碳添加在所述反应器中，以在所述接触步骤前置换所述反应器中的空气。

62.如权利要求61所述的方法，其中重复添加所述二氧化碳以置换所述反应器中的空气至少三次。

63.如权利要求45至62中任一项所述的方法，其中所述二氧化碳在所述接触步骤中以足以在反应器中提供至少大约0.6MPa的压强的量存在。

64.如权利要求45至62中任一项所述的方法，其中所述二氧化碳在所述接触步骤中以足以提供等于或小于大约5MPa的压强的量存在。

65.如权利要求45至64中任一项所述的方法，其中在所述接触步骤中的所述二氧化碳通过二氧化碳高压泵添加。

66.如权利要求至45中65任一项所述的方法，其中所述接触步骤包括加热至至少大约70℃的温度。

67.如权利要求45至65中任一项所述的方法，其中所述接触步骤包括加热至等于或小于大约150℃的温度。

68.如权利要求45至67中任一项所述的方法，其中所述接触步骤包括以大约5℃每分钟至大约6.5℃每分钟的速率加热。

69.如权利要求45至68中任一项所述的方法，其中所述接触步骤包括以大约200rpm至大约300rpm的速率搅拌。

70.如权利要求45至69中任一项所述的方法，其中所述接触步骤包括接触大约3小时至大约5小时。

71.如权利要求45至70中任一项所述的方法，进一步包括在所述接触步骤后去除未反应的二氧化碳。

72.如权利要求71所述的方法，其中去除所述未反应的二氧化碳包括在所述接触步骤后冷却所述反应器。

73.如权利要求72所述的方法，其中所述冷却步骤进一步包括冷却至大约0℃的温度。

74.如权利要求72或73所述的方法，其中所述冷却进行大约30分钟至大约60分钟。

75.如权利要求45至74中任一项所述的方法，进一步包括在所述接触步骤后从所述混合物中分离所述环状碳酸酯。

76.如权利要求75所述的方法，其中从所述混合物中分离所述环状碳酸酯包括添加抽提剂以溶解所述环氧化物，并且从而从所述混合物中分离所述环状碳酸酯。

77.如权利要求76所述的方法，其中所述抽提剂是乙酸乙酯。

78.如权利要求76或权利要求77所述的方法，进一步包括从所述混合物中回收所述催化剂。

79.如权利要求78所述的方法，其中所述回收步骤包括使所述混合物经受超声清洗和离心作用中的至少一种以将未反应的环氧化物与所述催化剂分离。

80.如权利要求79所述的方法，进一步包括用洗涤溶剂洗涤所述催化剂。

81.如权利要求80所述的方法，其中重复所述洗涤至少三次。

82.如权利要求80或权利要求81所述的方法，进一步包括干燥所述催化剂。

83.如权利要求82所述的方法，其中所述催化剂在真空下干燥。

84.如权利要求82所述的方法，其中所述催化剂在大约60℃至大约90℃之间的温度干燥。

85.如权利要求84所述的方法，其中所述催化剂干燥大约1.5小时至大约3小时。

86.如权利要求45至85中任一项所述的方法，其中所述催化剂是可重复使用大约10次至大约15次的。

87.如权利要求45至86中任一项所述的方法，其中所述催化剂是可重复使用大约10次的。

# 用于制备环状碳酸酯的催化剂和方法

[0001] 除非本文另外指示，本部分所描述的材料对于本申请的权利要求并非现有技术且并不因包括在该部分中而承认为是现有技术。

[0002] 环状碳酸酯(cyclic carbonates)可被用于很多领域。其可适用于用作锂电池电解液、极性非质子溶剂(polar aprotic solvent)、精细化学品的中间体以及其他本领域技术人员所知需要环状碳酸酯的领域。环状碳酸酯的开环反应可被用于合成聚合物比如聚碳酸酯、以及聚氨酯。合成环状碳酸酯的方法从前使用高毒性的光气(phosgene)且可导致产物含高腐蚀性的氯化氢。然而，由于环境问题，替换光气可获得重大的环境效益。由于二氧化碳是主要温室气体，在环状碳酸酯的合成中使用二氧化碳作为原材料可解决例如全球变暖的环境问题。由于二氧化碳的低价格，二氧化碳也可为一种经济的原材料来源。

## 发明内容

[0003] 前述内容仅为示意性的且并非意图为任何方式的限制。除了上面描述的示意性的方面、实施方式以及特征，进一步的方面、实施方式和特征通过参考附图和接下来的详细描述将是明显的。

[0004] 在第一方面，描述了催化剂。催化剂可包含至少一种聚合物季铵盐(polymer quaternary ammonium salt)、至少一种金属卤化物(metal halide)和硅胶。

[0005] 在第二方面，描述了制备催化剂的方法。方法包含孵化(incubating)包含至少一种聚合物季铵盐、至少一种金属卤化物以及溶剂的第一混合物，添加硅胶至第一混合物以形成第二混合物，孵化第二混合物，以及从第二混合物去除溶剂以获得催化剂。

[0006] 在第三方面，描述了制备环状碳酸酯的方法。方法可包含提供催化剂，形成包含催化剂和环氧化物的混合物，以及使混合物与二氧化碳在反应器内在形成环状碳酸酯的条件下接触。催化剂可包含至少一种聚合物季铵盐、至少一种金属卤化物、和硅胶。

## 附图说明

[0007] 本公开的前述和其他特征将从结合附图的下文中的描述和随附的权利要求中变得更加充分明显。理解这些附图仅仅描绘了根据本公开的几个实施方式，并且并不被认为是限制它的范围；本公开将通过使用附图利用附加特性和细节而被描述。

[0008] 图1显示了碳酸丙烯酯的合成的示例途径。

[0009] 图2显示了根据公开的实施方式从第一次运行到第十次运行的催化剂的循环性能的图示。x轴表示催化剂使用的次数以及y轴表示氧化丙烯至碳酸丙烯酯的转化(黑色实心柱)和碳酸丙烯酯的选择性(斜条纹柱)。

## 发明内容

[0010]

[0011] 在接下来的详细描述中，参考作为其一部分的附图。在附图中，相似的符号通常表示相似的组分，除非上下文另有所指。在详细描述中的示例性的实施方式、附图和权利要求

并不意图限制。其他实施方式也可被使用，并且也可作出其他变化，而不偏离在此呈现的主题的范围和精神。应该很容易理解，如本文总体描述的且在图中示明的本公开的方面，可以在广泛范围的不同配置中被布置、替换、结合和设计，所有这些明确地被考虑且组成本公开的部分。

[0012] 环状碳酸酯

[0013] 如文中所描述的“环状碳酸酯”指任何五元碳酸亚烃酯。请注意环状碳酸酯，如图1所示。具体的，环状碳酸酯以其广泛的应用而被熟知且已经成为许多研究项目的主题。其可被用作卓越的偶极非质子溶剂、电池电解液、合成聚合材料的前体、以及用于药学和科学工业的化学品制备中的中间体。

[0014] 根据本文描述的实施方式的从环氧化物合成环状碳酸酯减少了二氧化碳($CO_2$)且将该气体转变为高值产物比如环状碳酸酯。环氧化物可包括在环氧化物的1和2位上的R基团。R基团可为烷基或芳基。在一些实施方式中，在文中描述了制备环状碳酸酯的方法，其中环状碳酸酯自环氧化物形成。在一些实施方式中，环氧化物是氧化丙烯。在一些实施方式中，环氧化物是环氧氯丙烷。在一些实施方式中，环氧化物是氧化苯乙烯。在一些实施方式中，环氧化物是1-己烯氧化物(1-hexene oxide)。

[0015] 制备环状碳酸酯的传统方法要求高毒性材料比如光气，其可引起包含高腐蚀性的氯化氢的副产物。使用催化剂形成的环状碳酸酯，例如碳酸丙烯酯，以及公开的实施方式的方法，避免了有毒光气的使用，并且因此为传统方法提供了环境友好的替代方案。

[0016] 催化和催化剂

[0017] 如文中描述的“催化”指由于活化能降低而化学反应速率提高。如文中描述的“催化剂”是指这样的试剂或物质，其可以提高两种或更多种反应物的化学反应速率，这是由于其参与的所催化的反应将具有较低活化能，然而没有催化剂，在相同反应条件下反应将不具有那么高的反应速率。在一些反应中，在反应的第二过程期间，催化剂可被抑制、钝化或破坏。

[0018] 催化可被分成两种类型的系统，“均相(homogeneous)催化剂系统”和“多相催化剂系统”。均相催化剂可在与反应物相同的相起作用。但是，从反应物和产物去除催化剂可能是不方便的。“多相催化剂”指催化剂为与反应不同的相，例如多相催化剂可为固体，其作用在液相或气相中的反应物。

[0019] 描述了催化剂和制备和使用催化剂的方法。催化剂在使用后可循环。在一些实施方式中，催化剂可不止一次被回收(recovered)和循环而不显著损失活性。例如，催化剂可被回收大约10次、大约20次、大约30次、大约40次、大约50次、或更多次。在一些实施方式中，催化剂可被回收和循环大约10至大约15次而不显著损失活性。催化剂可为例如多相催化剂。

[0020] 在一些实施方式中，催化剂包括至少一种聚合物季铵盐、至少一种金属卤化物和硅胶。如文中描述的季铵盐指带阴离子的季铵阳离子。在一些实施方式中，至少一种聚合物季铵盐是聚二甲基二烯丙基溴化铵(polydimethyl diallyl ammonium bromide)。至少一种聚合物季铵盐，在一些实施方式中是聚氯化二甲基二烯丙基铵。

[0021] 如文中描述的金属卤化物指金属和卤素间的化合物且可通过这些元素(elements)的直接结合而制备。在一些实施方式中，至少一种金属卤化物是$ZnBr_2$、$ZnCl_2$、

$FeCl_3$、$AlCl_3$、NaCl、$CaCl_2$、$Zn(OAc)_2$、LiBr或其组合。在一些实施方式中，催化剂包括至少一种聚合物季铵盐、至少一种金属卤化物和硅胶，其中金属卤化物与包括聚合物季铵盐、金属卤化物和硅胶的总质量的质量比为大约1:200至大约1:100。在一些实施方式中，聚合物季铵盐与金属卤化物的摩尔比为大约2:1。在一些实施方式中，聚合物季铵盐与硅胶的质量比为大约1:20至大约1:5。

[0022] 在文中描述的一些实施方式中，描述了多相催化剂，在其中聚合物季铵盐(例如，聚二甲基二烯丙基溴化铵)和金属卤化物(例如，溴化锌)被负载在作为载体的硅石(silica)表面上。在一些实施方式中，硅石是硅胶。在一些实施方式中，如文中描述的催化剂允许环状碳酸酯的产率为至少大约95％且催化剂可被重复使用多次。在一些实施方式中，催化剂可被重复使用不止一次而不显著损失活性。例如，催化剂可被重复使用大约10次、大约20次、大约30次、大约40次、大约50次、或更多次。在一些实施方式中，催化剂可被使用大约10至大约15次而不显著损失活性。

[0023] 在一些实施方式中，描述了制备催化剂的方法。制备催化剂的方法是简单的，所用原材料易于获得且便宜。另外，催化剂可在良性的条件具有高活性率(activity rate)。在一些实施方式中，制备环状碳酸酯例如碳酸丙烯酯的方法可使用如文中描述的催化剂。特别地，虽然反应产物环状碳酸酯，例如碳酸丙烯酯，是强溶剂，但是催化剂几乎不溶于其中，因此其可以被容易地回收。在一些实施方式中，产物可自催化剂简单且容易地分离，且可达到催化剂的多次循环。在文中描述的方法，催化剂适用于广泛范围的底物，且可有效催化多种具有位于端位的环氧环的环氧化合物和二氧化碳之间的环加成反应，所述环氧化合物比如环氧氯丙烷、己烯氧化物和氧化苯乙烯。在一些实施方式中，制备催化剂的方法包括孵化包括至少一种聚合物季铵盐，至少一种金属卤化物和溶剂的第一混合物，添加硅胶至第一混合物以形成第二混合物，孵化第二混合物并且从第二混合物去除溶剂以获得催化剂。在一些实施方式中，催化剂是固体。在一些实施方式中，制备催化剂的方法进一步包括研磨催化剂以获得催化剂的粉末形式。在一些实施方式中，孵化第一混合物包括孵化至少大约10小时。在一些实施方式中，孵化第一混合物包括孵化等于或少于大约18小时的时间。在一些实施方式中，孵化第一混合物包括孵化大约10小时、大约11小时、大约12小时、大约13小时、大约14小时、大约15小时、大约16小时、大约17小时、大约18小时的时间、或任意这些值之间的时间段。在一些实施方式中，孵化第一混合物包括孵化等于12小时的时间。在一些实施方式中，方法进一步包括混和有机溶剂和水以在孵化第一混合物之前形成溶剂。在一些实施方式中，有机溶剂的体积与有机溶剂和水的总体积的比是大约1:9至3:7。在一些实施方式中，有机溶剂是乙醇。在一些实施方式中，有机溶剂是甲醇。在一些实施方式中，至少一种聚合物季铵盐在第一混合物中以至少大约0.01g/ml的浓度存在。在一些实施方式中，至少一种聚合物季铵盐在第一混合物中以大约等于或小于大约0.05g/ml的浓度存在。在一些实施方式中，至少聚合物季铵盐在第一混合物中以大约0.01g/ml、大约0.02g/ml、大约0.03g/ml、大约0.04g/ml、大约0.05g/ml的浓度、或任意这些值之间的浓度存在。在一些实施方式中，至少一种聚合物季铵盐在第一混合物中以大约0.02g/ml的浓度存在。在一些实施方式中，聚合物季铵盐是聚二甲基二烯丙基氯化铵、聚二甲基二烯丙基溴化铵、或其组合。在一些实施方式中，其中聚合物季铵盐是聚二甲基二烯丙基溴化铵，以及方法进一步包括使聚二甲基二烯丙基氯化铵经受离子交换剂以在孵化第一混合物之前获得聚二甲基二烯丙基

溴化铵。在一些实施方式中，金属卤化物在第一混合物中以至少大约0.010g/ml的浓度存在。在一些实施方式中，金属卤化物在第一混合物中以小于或等于大约0.025g/ml的浓度存在。在一些实施方式中，金属卤化物在第一混合物中以大约0.010g/ml、大约0.015g/ml、大约0.020g/ml、大约0.025g/ml的浓度、或任意这些值之间的浓度存在。在一些实施方式中，金属卤化物在第一混合物中以大约0.015g/ml的浓度存在。在一些实施方式中，金属卤化物是$ZnBr_2$、$ZnCl_2$、$FeCl_3$、$AlCl_3$、NaCl、$CaCl_2$、$Zn(OAc)_2$LiBr、或其任意组合。在一些实施方式中，孵化第一混合物包括在至少大约70℃的温度孵化。在一些实施方式中，孵化第一混合物包括在低于或等于大约90℃的温度孵化。在一些实施方式中，孵化第一混合物包括在大约80℃的温度孵化。在一些实施方式中，孵化第一混合物包括在大约70℃、大约75℃、大约80℃、大约85℃、大约90℃的温度、或任意这些值之间的温度孵化。在一些实施方式中，聚合物季铵盐和金属卤化物在第一混合物中以至少大约1:4的摩尔比存在。在一些实施方式中，聚合物季铵盐和金属卤化物在第一混合物中以小于或等于大约4:1的摩尔比存在。在一些实施方式中，聚合物季铵盐和金属卤化物在第一混合物中以大约2:1的摩尔比存在。在一些实施方式中，聚合物季铵盐和金属卤化物在第一混合物中以小于或等于大约4:1的摩尔比存在。在一些实施方式中，聚合物季铵盐和金属卤化物在第一混合物中以大约2:1的摩尔比存在。在一些实施方式中，硅胶在第二混合物中以至少大约0.05g/ml的浓度存在。在一些实施方式中，硅胶在第二混合物中以小于或等于大约0.25g/ml的浓度存在。在一些实施方式中，硅胶在第二混合物中以大约0.1g/ml的浓度存在。在一些实施方式中，硅胶在第二混合物以大约0.05g/ml、大约0.10g/ml、大约0.15g/ml、大约0.20g/ml、大约0.25g/ml、或任意这些值之间的浓度存在。在一些实施方式中，孵化第二混合物包括孵化至少大约4小时。在一些实施方式中，孵化第二混合物包括孵化等于或少于大约8小时的时间。在一些实施方式中，孵化第二混合物包括孵化大约6小时。在一些实施方式中，孵化第二混合物包括孵化大约4小时、大约5小时、大约6小时、大约7小时、大约8小时、或任意这些值之间的时间段。在一些实施方式中，孵化第二反应混合物包括在至少大约70℃的温度孵化。在一些实施方式中，孵化第二混合物包括在低于或等于大约85℃的温度孵化。在一些实施方式中，孵化第二混合物包括在大约70℃的温度孵化。在一些实施方式中，孵化第二混合物包括在低于或等于大约85℃的温度孵化。在一些实施方式中，孵化第二混合物包括在大约70℃、大约75℃、大约80℃、大约85℃的温度、或任意这些值之间的温度孵化。在一些实施方式中，从第二混合物去除溶剂包括抽吸第二混合物。在一些实施方式中，抽吸第二混合物包括在至少大约70℃的温度抽吸。在一些实施方式中，抽吸第二混合物包括在等于或低于大约120℃的温度抽吸。在一些实施方式中，抽吸第二混合物包括在大约70℃、大约75℃、大约80℃、大约85℃、大约90℃、大约95℃、大约100℃、大约105℃、大约110℃、大约115℃、大约120℃的温度、或任意这些值之间的其他温度抽吸。

[0024] 环状碳酸酯的合成

[0025] 如文中描述的环状碳酸酯指这样的有机化合物，其可自环氧化物和二氧化碳与催化剂来生产以形成五元环状结构且具有附接的R基团。如文中描述的碳酸丙烯酯指这样的有机化合物，其可自氧化丙烯和二氧化碳与催化剂来生产以形成五元环状结构且具有附接的R基团。

[0026] 如文中描述的金属卤化物指金属和卤素间形成的化合物且可通过这些元素直接

结合而制备。

[0027] 如文中描述的季铵盐指带阴离子的季铵阳离子。

[0028] 文中描述了制备环状碳酸酯的方法。在一些实施方式中，方法包括提供催化剂，形成包括催化剂和环氧化物的混合物，以及使混合物与二氧化碳在反应器内在形成环状碳酸酯的条件下接触。催化剂可为如上述描述的，且可包括至少一种聚合物季铵盐、至少一种金属卤化物、和硅胶。在一些实施方式中，方法包括提供催化剂，形成包括催化剂、氧化丙烯的混合物，以及使混合物与二氧化碳在反应器内在形成碳酸丙烯酯的条件下接触。

[0029] 在一些实施方式中，环氧化物是氧化丙烯、环氧氯丙烷、氧化苯乙烯、1-己烯氧化物、或其组合。

[0030] 在一些实施方式中，反应器可在反应器的至少内表面上具有不粘衬垫(lining)。不粘衬垫可减少或防止反应物和产物粘结和定位在反应器的内表面的部分，这可影响反应的产率。在一些实施方式中，不粘衬垫包括聚四氟乙烯。在一些实施方式中，不粘衬垫包括玻璃衬层。在一些实施方式中，反应器是压力反应器。在一些实施方式中，压力反应器被被配置为保持至少大约0MPa的压强。在一些实施方式中，压力反应器被被配置为保持等于或小于大约5MPa的压强。在一些实施方式中，压力反应器被被配置为保持大约0MPa、大约1MPa、大约2MPa、大约3MPa、大约4MPa、大约5MPa的压强、或任意这些值之间的压强。

[0031] 在一些实施方式中，混合物进一步包括溶剂。在一些实施方式中，溶剂是十二烷。

[0032] 催化剂可在混合物中存在，其存在的量取决于使用的环氧化物的量。例如，如果使用更多环氧化物，将需要更大量的催化剂以催化环氧化物和二氧化碳之间的反应。在一些实施方式中，催化剂以按重量计至少大约5％的量在混合物中存在。在一些实施方式中，催化剂以按重量计小于或等于大约20％的量在混合物中存在。例如，催化剂以按重量计大约5％、大约6％、大约7％、大约8％、大约9％、大约10％、大约11％、大约12％、大约13％、大约14％、大约15％、大约16％、大约17％、大约18％、大约19％、大约20％、或任意这些值之间的百分数的量在混合物中存在。在一些实施方式中，环氧化物以按重量计至少大约85％的量在混合物中存在。在一些实施方式中，环氧化物以按重量计等于或小于大约95％的量在混合物中存在。在一些实施方式中，环氧化物以按重量计大约85％、大约87％、大约89％、大约91％、大约93％、大约95％、或任意这些值之间的重量百分数的量在混合物中存在。在一些实施方式中，十二烷以按重量计至少大约5％的量在混合物中存在。在一些实施方式中，十二烷以按重量计大约10％的量在混合物中存在。在一些实施方式中，十二烷以按重量计大约5％、大约6％、大约7％、大约8％、大约9％、大约10％、或任意这些值之间的重量百分数的量在混合物中存在。

[0033] 在一些实施方式中，方法进一步包括在反应器中添加二氧化碳以在接触步骤前置换(displace)出反应器中的空气。在一些实施方式中，重复添加二氧化碳以置换出反应器中的空气至少三次。在一些实施方式中，二氧化碳在接触步骤中以充足的量存在以在反应器中提供至少大约0.6MPa的压强。在一些实施方式中，二氧化碳在接触步骤中以足以提供等于或小于大约5MPa的压强的量存在。例如，二氧化碳的量可足以提供反应器大约0.6MPa、大约1MPa、大约1.5MPa、大约2MPa、大约2.5MPa、大约3MPa、大约3.5MPa、大约4MPa、大约4.5MPa、大约5MPa的压强、或任意这些值之间的压强。在一些实施方式中，在接触步骤中的二氧化碳通过二氧化碳高压泵添加。

[0034] 可加热混合物和二氧化碳至引发环氧化物和二氧化碳之间的反应的温度以形成环状碳酸酯。在一些实施方式中，接触步骤包括加热到至少大约70℃、大约75℃、大约80℃、大约85℃、大约90℃、大约95℃、大约100℃、大约105℃、大约110℃、大约115℃、大约120℃、大约125℃、大约130℃、大约135℃、大约140℃、大约145℃、大约150℃的温度、或任意这些值之间的温度。在一些实施方式中，接触步骤包括加热到等于或低于大约150℃的温度。在一些实施方式中，接触步骤包括以大约5℃每分钟至大约6.5℃每分钟的速率加热。在一些实施方式中，接触步骤包括以大约5℃每分钟、大约5.5℃每分钟、大约6.0℃每分钟、大约6.5℃每分钟的速率、或任意这些值之间的速率加热。

[0035] 可搅拌混合物以提供反应物和催化剂在反应器内的均匀分布。在一些实施方式中，接触步骤包括以大约200rpm至大约300rpm的速率搅拌。在一些实施方式中，接触步骤包括以大约200rpm、大约210rpm、大约220rpm、大约230rpm、大约240rpm、大约250rpm、大约250rpm、大约260rpm、大约270rpm、大约280rpm、大约290rpm、大约300rpm的速率、或任意这些值之间的搅拌速率搅拌。在一些实施方式中，接触步骤包括使使混合物和二氧化碳接触大约3小时至大约5小时。在一些实施方式中，接触步骤包括使混合物和二氧化碳接触大约3小时、大约3.5小时、大约4小时、大约4.5小时、大约5小时、或任意这些值之间的时间段。

[0036] 在一些实施方式中，方法进一步包括在接触步骤后从反应器去除未反应的二氧化碳。在一些实施方式中，去除未反应的二氧化碳包括在接触步骤后冷却反应器。在一些实施方式中，冷却步骤包括冷却反应器到大约0℃的温度。在一些实施方式中，冷却进行大约30分钟至大约60分钟。在一些实施方式中，冷却进行大约30分钟、大约35分钟、大约40分钟、大约45分钟、大约50分钟、大约55分钟、大约60分钟、或任意这些值之间的时间段。

[0037] 在一些实施方式中，方法进一步包括在接触步骤后从混合物中分离环状碳酸酯。在一些实施方式中，从混合物中分离环状碳酸酯包括添加抽提剂以溶解环状碳酸酯以及从而从混合物中分离环状碳酸酯。在一些实施方式中，抽提剂是乙酸乙酯。在一些实施方式中，方法进一步包括从混合物中回收催化剂。在一些实施方式中，回收步骤包括使混合物经受于超声清洗(ultrasonic cleaning)和离心作用中的至少一种以从催化剂分离未反应的环氧化物。在一些实施方式中，方法进一步包括用洗涤溶剂洗涤催化剂。在一些实施方式中，洗涤催化剂至少三次。在一些实施方式中，方法进一步包括干燥催化剂。在一些实施方式中，催化剂是在真空下干燥。在一些实施方式中，催化剂在大约60℃至大约90℃的温度干燥。在一些实施方式中，催化剂是在大约60℃、大约65℃、大约70℃、大约75℃、大约80℃、大约85℃、大约90℃的温度或任意这些值之间的温度干燥。在一些实施方式中，催化剂被干燥大约1.5小时至大约3小时。在一些实施方式中，催化剂被干燥大约1.5小时、大约1.75小时、大约2小时、大约2.25小时、大约2.5小时、大约2.75小时、大约3小时、或任意这些值之间的时间段。在一些实施方式中，催化剂可被重复使用大约10次至大约15次。在一些实施方式中，催化剂可被重复使用大约10次。

## 实施例

[0038] 另外的实施方式在接下来的实施例中被进一步详细地公开，其并不以任何方式意图限制权利要求的范围。

[0039] 实施例1:催化剂的制备和合成

[0040] 使聚二甲基二烯丙基氯化铵(分子重量,Mw＝100000-500000)经受离子交换以获得聚二甲基二烯丙基溴化铵。之后溶解0.1g的聚二甲基二烯丙基溴化铵(PDDA-Br)和0.05g的溴化锌($ZnBr_2$)于包含乙醇和水的溶剂(乙醇:水＝3:2,体积比)中,并且在80℃反应12小时。完成反应后,0.5g的硅胶被加入至上述混合系统并且在80℃被浸渍6小时。在水、乙醇、PDDA-Br和$ZnBr_2$中浸渍硅。完成反应之后,抽吸溶剂以在80℃干燥,且固体被研磨以获得负载催化剂(supported catalyst)(PDDA-Br-$ZnBr_2/SiO_2$)。以类似方式,改变$ZnBr_2$的添加量而保持硅胶上的PDDA-Br的负载量不变以获得一系列具有PDDA-Br与$ZnBr_2$的不同摩尔比的负载催化剂。对于实验,摩尔比在0.1至6的范围。

[0041] 实施例2:催化反应过程和结果

[0042] 在实验操作中,所有的环加成反应在连接有不锈钢压力计和热电偶的50mL高压反应器中进行。具体反应步骤如下:将如上述制备的0.1g的固体催化剂加入具有聚四氟乙烯衬垫的反应器中。将0.7mL的氧化丙烯(10mmol)和0.05g的十二烷一起加入进反应器。通入少量的二氧化碳进入反应器以置换出在反应器中的空气(连续操作三次),并且之后通过二氧化碳高压泵(在反应条件下压强是2.5MPa)注入特定量的二氧化碳。加热反应器以及调节其至适当的搅拌速率和加热速率。在一定温度下反应一段时期后,在冰浴中冷却反应器以释放未反应的$CO_2$,以及用乙酸乙酯提取产物和底物。乙酸乙酯溶解氧化丙烯,在其中氧化丙烯是底物,并且碳酸丙烯酯是产物。结果如表1所示。

[0043] 表1:反应条件和PDDA-Br与ZnBr2的比对催化剂PDDA-Br-$ZnBr_2/SiO_2$的活性的影响,其中催化剂是0.1g,并且氧化丙烯是0.7ml。

[0044]

| 温度 /°C | 反应时间/小时 | 反应压强/MPa | PDDA-Br与$ZnBr_2$的摩尔比 | 氧化丙烯转化率/% | 碳酸丙烯酯选择性/% |
|---|---|---|---|---|---|
| 70 | 5 | 2.5 | 2:1 | 80.3 | 96.9 |
| 80 | 5 | 2.5 | 2:1 | 95.6 | 97.7 |
| 90 | 5 | 2.5 | 2:1 | 97.7 | 96.1 |
| 100 | 5 | 2.5 | 2:1 | 98.1 | 97.6 |
| 110 | 5 | 2.5 | 2:1 | 96.8 | 94.2 |
| 100 | 1 | 2.5 | 2:1 | 75.0 | 95.4 |
| 100 | 2 | 2.5 | 2:1 | 89.3 | 97.1 |
| 100 | 3 | 2.5 | 2:1 | 91.6 | 95.3 |
| 100 | 4 | 2.5 | 2:1 | 97.8 | 97.2 |
| 80 | 5 | 1.0 | 2:1 | 95.1 | 98.5 |
| 80 | 5 | 2.5 | 2:1 | 95.6 | 97.7 |
| 80 | 5 | 3.5 | 2:1 | 95.6 | 98.2 |
| 80 | 5 | 4.0 | 2:1 | 89.5 | 98.5 |

[0045]

| 温度 /°C | 反应时间 /小时 | 反应压强 /MPa | PDDA-Br与$ZnBr_2$的摩尔比 | 氧化丙烯转化率 /% | 碳酸丙烯酯选择性/% |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 5 | 2.5 | 1:1 | 97.5 | 97.2 |
| 100 | 5 | 2.5 | 1:3 | 91.3 | 97.1 |
| 100 | 5 | 2.5 | 3:1 | 97.2 | 98.3 |

[0046] 如上所示，在恒定时间、恒定压强以及恒定摩尔比下，提高温度导致更高的氧化丙烯向碳酸丙烯酯的转化率。当反应时间从1小时增加到4小时，反应也显示了最高转化率。在4.0MPa的反应压强发现转化率的下降。当如温度、反应时间和压强的因素保持恒定时，探索PDDA-Br与$ZnBr_2$的摩尔比的影响，其显示1:1和3:1的PDDA-Br的比，相比于给出了91.3%的转化率的1:3的比，给出了97.2%至97.5%的更高的转化率。

[0047] 实施例3:产物的分离和催化剂的回收

[0048] 将在实施例2中提取后的乙酸乙酯倒入反应器中。在简单超声清洗和离心作用后，反应的溶液与固体催化剂分离，且上方清澈和透明的液体作为反应后样本用于气相色谱。目标产物的选择性是大约97%。副产物是1,2-丙二醇。二醇和环状碳酸酯的摩尔比通过气相色谱(GC)测定。环状碳酸酯的选择性以环状碳酸酯在所有产物中的摩尔百分比表示。乙酸乙酯仅仅作为溶剂以提取产物和底物，且其不与任何物质反应。保持色谱柱的温度在90-120℃，FID检测器在250℃，以及进样器在250℃。氧化丙烯、1,2-丙二醇(副产物)、以及碳酸丙烯酯的保留时间分别是1.14分钟、1.40分钟以及5.60分钟。粘结在催化剂表面的有机产物和未反应的底物在用乙酸乙酯洗涤三次后去除。洗涤过的催化剂在80℃在真空下干燥1.5h，并且使用与第一次反应操作一致的实验操作和底物进料，将干燥的催化剂直接重复使用进行接下来的反应。催化剂之后重复使用10次，而没有任何活性和选择性的下降。结果如图2所示。如图2所示，催化剂的循环性能从第一次运行到最后一次是一致的，其氧化丙烯的转化率高于95%并且碳酸丙烯酯的选择性也高于95%。对于循环实验，提供0.1g催化剂、0.7ml的氧化丙烯，反应温度设为100℃，反应压强设为2.5MPa，反应时间5小时。

[0049] 关于本文中基本上任何复数和/或单数术语的使用，当适合于上下文和/或应用时，本领域技术人员可以将复数转换为单数和/或将单数转换为复数形式的可获得的废水的体积。为了清楚起见，本文可清楚地给出多种单数/复数变换。

[0050] 本领域技术人员应当理解，通常，本文中并且特别是在所附权利要求(例如，所附权利要求的主体)中使用的术语通常意欲作为“开放性”术语(例如，术语“包括”应当解释为“包括但不限于”，术语“具有”应当解释为“至少具有”，术语“包含”应当解释为“包含但不限于”等)。本领域技术人员应当进一步理解，如果意欲引入特定数量的权利要求列举项，则这样的意图将在权利要求中明确地叙述，并且在不存在这种列举项的情况下，不存在这样的

意图。例如，为了有助于理解，所附权利要求可以包含引导性的短语“至少一个”和“一个或多个”的使用以引入权利要求列举项。然而，即使当同一个权利要求包含引导短语“一个或多个”或“至少一个”和不定冠词比如“一个”或“一种”时，这种短语的使用不应当解释为暗示由不定冠词“一个”或“一种”引入的权利要求列举项将包含这样引入的权利要求列举项的任何特定权利要求限定为仅包含一个这种列举项的实施方案(例如，“一个”和/或“一种”应当解释为指“至少一个(种)”或“一个(种)或多个(种)”)；这同样适用于以引入权利要求列举项的定冠词的使用。另外，即使明确地叙述特定数量的所引入的权利要求列举项，本领域技术人员应当认识到将这种列举项解释为意指至少所叙述的数量(例如，没有其他修饰的单纯列举项“两个列举项”意指至少两个列举项，或者两个以上列举项)。此外，在其中使用类似于“A、B和C等中的至少一个”的惯例的那些情况下，通常这种表述意味着本领域技术人员应当理解的惯例(例如，“具有A、B和C中的至少一个的体系”应当包括，但不限于具有单独的A、单独的B、单独的C、A和B一起、A和C一起、B和C一起、和/或A、B和C一起等的体系)。在其中使用类似于“A、B和C等中的至少一个”的惯例的那些情况下，通常这种表述意味着本领域技术人员应当理解的惯例(例如，“具有A、B和C中的至少一个的体系”应当包括，但不限于具有单独的A、单独的B、单独的C、A和B一起、A和C一起、B和C一起、和/或A、B和C一起等的体系)。本领域技术人员应当进一步理解实际上呈现两个或多个可选择术语的任何转折性词语和/或短语，无论在说明书、权利要求书还是附图中，都应当理解为包括术语的一个、术语的任何一个或全部两个术语的可能性。例如，短语“A或B”应当理解为包括“A”或“B”或“A和B”的可能性。

[0051] 此外，当公开内容的特征或方面以马库什组的方式描述时，本领域技术人员将认识到，该公开内容由此也以任何单独的成员或马库什组的成员的亚组的方式描述。

[0052] 如本领域技术人员应当理解的，用于任何和所有目的，如在提供书写描述的方面，本文公开的所有范围也包括任何和所有可能的子范围及其子范围的组合。任何所列范围可以容易地被认为是充分描述并能够使同一范围分解为至少两等份、三等份、四等份、五等份、十等份等。作为非限制性实例，本文所讨论的每个范围可以容易地分解为下三分之一、中间三分之一和上三分之一等。如本领域技术人员也应当理解的，所有语言比如“高达”、“至少”、“大于”、“等于”等包括所叙述的数字并且是指可以随后分解为如上所述的子范围的范围。最后，如本领域技术人员应当理解的，范围包括每个单独的成员。因此，例如，具有1-3个制品的组是指具有1、2或3个制品的组。类似地，具有1-5个制品的组指具有1、2、3、4或5个制品的组，以此类推。

[0053] 虽然各种方面和实施方式已在本文被公开，但其他方面和实施方式对于本领域技术人员而言也将是明显的。本文公开的各种方面和实施方式是用于说明的目的，并不意图是限制性的，真正的范围和精神由所附权利要求表明。

[0054] 本领域技术人员应当理解，对于本文公开的这种和其他工艺和方法，在工艺和方法中执行的功能可以不同顺序实施。进一步，概述的步骤和操作仅作为实例提供，并且一些步骤和操作可以是任选的、可被组合成较少的步骤和操作或被扩展成另外的步骤和操作，而不脱离公开的实施方式的主旨。

[0055] 本领域技术人员应当理解，对于本文公开的这种和其他工艺和方法，在工艺和方法中执行的功能可以不同顺序实施。进一步，概述的步骤和操作仅作为实例提供，一些步骤

和操作可以是任选的、可被组合成较少的步骤和操作或被扩展成另外的步骤和操作，而不脱离公开的实施方式的主旨。

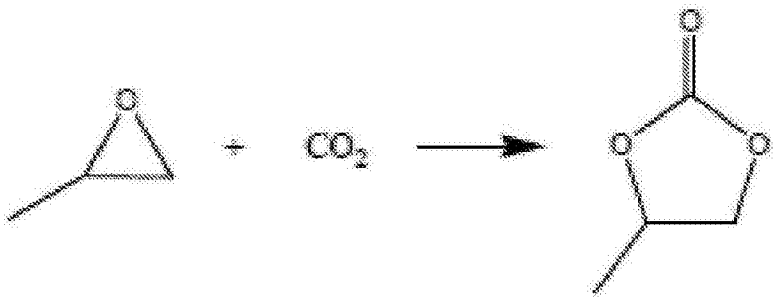



图1

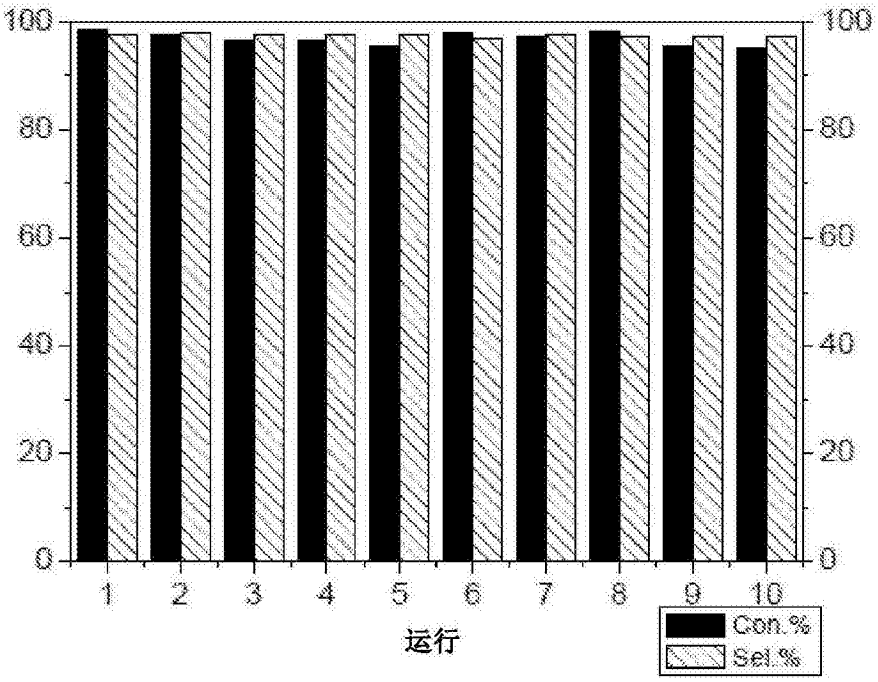



图2