

电极活化二氧化碳诱导合成碳酸二甲酯

刘桀曦¹, 祝玉霞¹, 仇金家¹, 李悦¹, 钟海政²

1. 中国人民大学附属中学翠微学校, 北京 100080

2. 北京理工大学材料学院, 北京 100081

摘要 针对近年来利用甲醇和CO₂直接反应制备碳酸二甲酯研究中反应条件苛刻、工艺设备复杂、甲醇转化率低等不足问题, 本文研制一种固碳溶液, 其CO₂饱和质量浓度达0.528 g/mL; 在固碳溶液中用电解的方式对CO₂进行活化, 并在电解过程中不断补充CO₂至饱和, 得到电解活化液; 用碘甲烷作诱导剂, 使其与甲醇在60℃回流120 min, 制得碳酸二甲酯, 纯度为99.0%, 转化率为99.6% (以甲醇质量计), 反应过程环保、条件温和。

关键词 碳酸二甲酯; 固碳溶液; 电极活化; 二氧化碳; 电解活化液

21世纪, 化石能源的大量利用带来了空前的经济和科技繁荣, 同时不容忽视的是大量的化石燃料终产物——CO₂被排放到大气中, 全球CO₂排放量正在逐年增长, 致使大气中CO₂浓度不断升高, 预计2030年全球CO₂排放量将逾400亿t, 由此引起“温室效应”日益加剧^[1]。国内计划在今后5年内单位GDP的CO₂排放量减少18%^[2]。控制及减少大气中CO₂浓度已成为国际上共同关注的环境问题^[3]。

将CO₂进行捕集与封存, 被认为是未来大规模减少温室气体排放、减缓全球变暖最经济可行的方法之一。CO₂作为一种经济、安全、可再生的碳资源, 其储量比煤、石油、天然气的总和还多, 加强CO₂的开发利用, 将其变废为宝是当务之急。CO₂的利用包括物理利用与化学利用, 但物理利用并不能解决环保问题。近年来, 研究者对CO₂的化学利用更为感兴趣, 这是由于将CO₂作为一种有机化工的起始原料, 取代非再生的化石燃料, 不仅可以解决环境问题, 还开发了新碳源, 具有广阔的研究及应用前景^[4]。

CO₂的综合利用中, 以CO₂为原料合成碳酸二甲酯(DMC)的研究被认为最具挑战, 这也是人们一直追求的目标^[5-6]。碳酸二甲酯作为20世纪以来发展最快的绿色化学品之一, 近年来受到了广泛关注。其主要用途有: 可作为无毒的羰基化试剂和甲基化试剂用于有机合成工业, 是集清洁性与安全性于一身的绿色溶剂, 还是继甲基叔丁基醚之后提高汽油辛烷值的新型添加剂。主要合成路线有光气法和非光气法。20世纪80年代以来, 对DMC的非光气合成进行了大量的研究,

Crips^[7]采用Br、I等作为媒质对甲醇进行电化学羰基化合成DMC。Bell^[8]采用卤化物作电解质, 同时用催化剂进行甲醇电化学羰基化合成DMC。Dombro等^[9]在超临界CO₂和甲醇混合物中以溴化四丁基铵(TBABr)为电解质, 进行甲醇电化学羰基化合成DMC。20世纪90年代后, 采用金属离子作媒质。Filardo等^[10]采用铜基和钴基络合物对甲醇电化学羰基化反应进行活化。Galia等^[11]扩大了使用络合物的范围, 使用多种配体如PtCl₂、NiCl₂等组成络合物对甲醇电化学羰基化反应进行活化。近年来, Otsuka等^[12]在气相上进行了甲醇直接电化学羰基化合成DMC。以CO₂和甲醇为原料直接电合成有机碳酸酯的报道较少, 在最近的报道中, 钮东方等^[13]研究了常温常压下, 在一室型电解池中, CO₂在铜电极上的电化学活化及其与甲醇反应制备DMC的反应, 并考察了溶剂, 支持盐等对反应的影响。实验表明以CO₂和甲醇为原料在温和条件下电合成制备DMC具有一定的可行性。在越来越注重环境和关注节约型社会的今天, 合成DMC的路线正朝着简单化、无毒化和无污染化的方向发展, CO₂和甲醇直接合成DMC的路线越来越受到了关注^[14]。

目前电化学合成存在的主要问题是, 催化剂存在活性不高, 反应条件苛刻等问题^[15], 需要开发出具有较高活性^[16-17]且在较为温和条件下操作的催化剂^[14], 期望能使该合成路线有所突破。本研究的重点是多相催化剂的选择, 其中固体催化剂具有活性高、选择性高、腐蚀性小及产物易分离等优点, 是具有应用前景的催化剂, 也是合成DMC催化剂的研究与开发

收稿日期: 2017-06-19; 修回日期: 2017-08-31

作者简介: 刘桀曦, 电子信箱: 2514421856@qq.com; 钟海政(通信作者), 教授, 研究方向为新材料, 电子信箱: hzzhong@bit.edu.cn

引用格式: 刘桀曦, 祝玉霞, 仇金家, 等. 电极活化二氧化碳诱导合成碳酸二甲酯[J]. 科技导报, 2017, 35(24): 76-81; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2017.24.010

方向。因此,本研究采用固碳溶液固定CO₂,再经铜-镁作为电极电活化法诱导合成碳酸二甲酯。

1 实验设计

1.1 实验仪器与试剂

实验仪器:电解池(自制);PS1502D型CD恒流器,江苏扬州无线电二厂;Agilent 4890D气相色谱仪,Innowax型毛细管色谱柱(15 mm×0.541 mm×1.50 μm),美国安捷伦科技有限公司。

Agilent 4890D气相色谱条件:气化室温度200℃,柱前压40 kPa,分流进样;柱温采用程序升温,起始温度55℃,保留0.4 min,以20℃/min升至115℃保留0.2 min,之后继续以20℃/min升至135℃,保留10 min。

乙腈、碘甲烷、四乙基溴化铵,分析纯,北京东方龙顺化学合成技术开发中心,使用前不需特殊处理。CO₂,纯度99.99%,北京施密特特种气体有限公司。

1.2 反应步骤

在500 mL电解池上方,插入带有4个孔的白胶塞,将铜、镁两个电极及惰性气体导管和CO₂进料管分别固定在电解池上(镁接正极,铜接负极),通入氮气,直至电解池中的空气排尽。

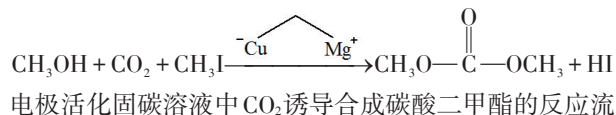
1) 固碳溶液制备。向电解池加入150 mL乙腈(MeCN)和4.02 g四乙基溴化铵(TEABr),搅拌直至TEABr完全溶于MeCN,备用。

2) CO₂的固定与活化。取150 mL固碳溶液,缓慢通入CO₂气体,开启电解电源,控制电压为1.9 V,电流0.19 A,进行电解反应5 min,然后再调整电压为2.7 V,电流为0.30 A,继续电解反应26 min后,电解结束。在电解反应的全过程中CO₂气体一直保持通入并鼓泡的状态,保持溶液饱和,共通入CO₂气体40.32 L。

3) 酯化回流。电解结束后,将电解活化反应的液体(电解活化液)转移至500 mL单口回流瓶中,向回流瓶加入3 mol甲醇(96 g)和1.2 g碘甲烷,60℃回流120 min。

4) 分离提纯。回流结束后,冷却至室温后,将溶液倒入1000 mL分液漏斗中,用蒸馏水反复洗涤,精制直至洗涤至无卤离子为止。无水干燥,得到碳酸二甲酯269.46 g,转化率为99.8%(以甲醇质量计)。

化学反应的总方程式为



电极活化固碳溶液中CO₂诱导合成碳酸二甲酯的反应流程如图1所示。

将CO₂气体通入乙腈为溶剂、四乙基溴化铵为活性剂组成的固碳溶液中至饱和,采用铜-镁电极材料还原CO₂,生成和加入的甲醇反应生成碳酸甲酯离子自由基中间体,中间体碳酸甲酯阴离子自由基和烷基化试剂碘甲烷生成碳酸二甲

酯(其中碘甲烷是诱导剂,溶液中碘离子也可催化促进甲醇的转化如图1所示)制备得到的碳酸二甲酯。元素分析结果如表1所示。

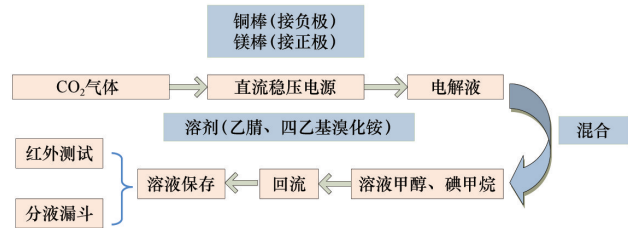


图1 电极活化CO₂诱导合成碳酸二甲酯反应流程

Fig. 1 Flow chat of synthesis of dimethyl carbonate induced by electrode activated carbon

表1 碳酸二甲酯元素含量分析

Table 1 Ccomparison result of elemental analysis of dimethyl carbonate

| 分析内容 | 元素含量/% | | |
|------|---------|--------|---------|
| | C | H | O |
| 理论值 | 53.2872 | 6.0142 | 39.9987 |
| 实测值 | 53.1944 | 6.0313 | 40.0046 |

2 结果与讨论

2.1 测试结果

图2为制备得到的碳酸二甲酯红外光谱图,在2921和2851 cm⁻¹处为甲基、亚甲基的伸缩振动峰,1631 cm⁻¹处为羰基的振动峰;1173 cm⁻¹处为C—O键的振动峰,这些峰产生均能证明碳酸二甲酯。图3为制备得到的碳酸二甲酯气相色谱测试结果。

由图3可以看出,电极活化法制备得到的碳酸二甲酯纯度很高,达到了实验目的。

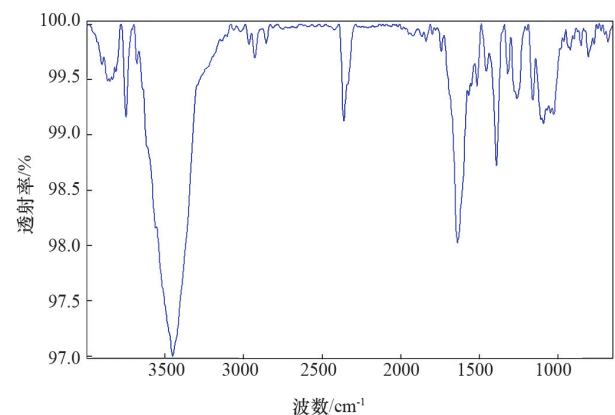


图2 制备得到的碳酸二甲酯的红外光谱

Fig. 2 FIR of dimethyl carbonate

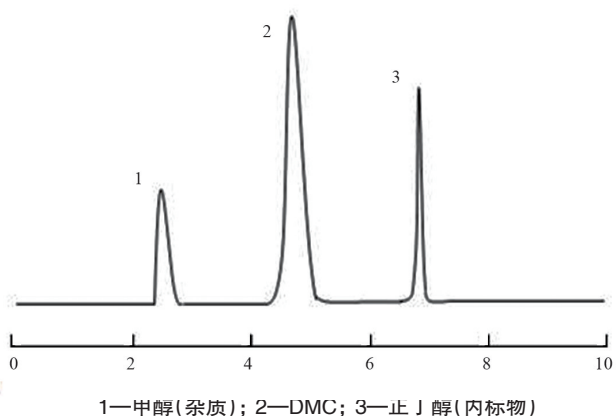


图3 制备得到的碳酸二甲酯的气相色谱
Fig. 3 Gas chromatogram of dimethyl carbonate

2.2 影响因素

1) 固碳溶液的选择和影响。固碳溶液是影响整个试验的重要因素,涉及能溶多少CO₂,反应液中有多少CO₂;为了选择固碳溶液,考察了10种不同溶液溶解CO₂的效果,如表2所示。

表2 不同溶液对CO₂溶解的影响
Table 2 Influence of dissolution of CO₂ in different solution

| 溶剂组成 | 溶解度/(g·mL ⁻¹) |
|------------------|---------------------------|
| H ₂ O | 0.293 |
| 甲醇 | 0.410 |
| 乙醇 | 0.360 |
| 苯 | 0.220 |
| 正庚烷 | 0.060 |
| 甲苯 | 0.301 |
| 丙酮 | 0.820 |
| 乙腈 | 0.440 |
| 乙腈 + 四乙基溴化铵 | 0.528 |
| 乙腈 + 乙二胺四乙酸 | 0.509 |

由表2可以看出,不同溶液溶解CO₂量的效果,丙酮溶解CO₂的能力最强达0.82 g/mL,乙腈与四乙基溴化铵的混合溶剂次之,调整组成比例溶解度可达0.528 g/mL,而乙腈与EDTA的最佳组成组成的溶解度为0.509 g/mL;虽然丙酮对CO₂的溶解度最大,但CO₂在丙酮中溶解后80%的CO₂随电解逸出挥发,其固碳能力较弱。因而选择乙腈为溶剂、四乙基溴化铵组成的固碳溶液溶解CO₂的效果最佳。后文实验均采用乙腈与四乙基溴化铵的混合溶剂。

2) 电极活化时电流、活化时间对CO₂利用率的影响。电极活化时电流强度影响固碳溶液中CO₂被活化的程度,有多少CO₂能参与后期的化学反应;活化的时间也影响CO₂被活化的程度,反应液中最终有多少CO₂参加反应,对CO₂利用率

影响的重要因素。表3和表4分别考察了对固碳溶液中CO₂活化的电流强度、活化时间对碳酸二甲酯产率的影响。

表3 活化时电流强度对产率的影响
Table 3 Influence of productivity of electric current in activated time

| 电压/V | 电流/A | 产率/% |
|------|------|------|
| 1.5 | 1.25 | 69.3 |
| 2.5 | 1.25 | 73.3 |
| 3.0 | 1.25 | 73.9 |
| 3.5 | 1.25 | 73.3 |
| 4.0 | 1.25 | 71.8 |
| 5.0 | 1.25 | 69.9 |
| 2.4 | 1.50 | 75.7 |
| 2.5 | 1.50 | 78.7 |
| 2.6 | 1.50 | 79.9 |
| 2.7 | 1.50 | 83.8 |
| 2.8 | 1.50 | 83.6 |
| 2.9 | 1.50 | 83.4 |
| 3.0 | 1.50 | 81.3 |
| 2.7 | 1.75 | 86.2 |
| 2.7 | 2.00 | 79.3 |
| 2.7 | 2.20 | 87.6 |
| 2.7 | 2.40 | 90.7 |
| 2.7 | 2.60 | 98.9 |
| 2.7 | 2.80 | 99.3 |
| 2.7 | 3.00 | 95.2 |
| 2.7 | 3.20 | 93.4 |

由表3可以看出,电极活化时,不同电流和电压导致CO₂活化效果不同,当恒定电流为1.25 A时,调节电压在1.5~5.0 V内,随电压增加碳酸二甲酯(DMC)产率先增加后降低;当恒定电流为1.5 A时,调节电压范围为2.4~3.0 V,随着电压增加至2.6~2.9 V时,碳酸二甲酯的产率有极大值,而随着电压继续增大产率出现下降趋势。张玉婷等^[6]通过对电压进行单一变量法,也得到电解电位相同的变化规律,其DMC产率最高为82%。当恒定电压为2.7 V时,随着电流从1.75V调节到3.2 V,其电流在2.8A时DMC产率获得最大值为99.3%。由表4结果可见,调节恒定电流2.8 A及电压2.7 V时,控制反应时间2~100 min,DMC的产率可达99%以上,当电解时间为30 min时,产率达99.6%。

通过上述实验,选定控制电压为1.9 V,电流0.19 A,先进行5 min的预电解反应,然后再调整电压为2.7 V,电流为0.28 A,继续电解反应30 min后,碳酸二甲酯产率最高达99.6%。

3) 反应温度的影响。反应温度是影响反应工艺条件的重要因素之一,因此考察了反应温度在42~70℃下,碳酸二甲酯产率随反应温度的变化趋势。反应温度对DMC产率的影响如表5所示,随着反应温度的升高,DMC产率增大,在反应

表4 电极活化时间对产率的影响
Table 4 Influence of productivity of actived time

| 电极活化时间/min | DMC产率/% |
|------------|---------|
| 2 | 26.2 |
| 5 | 43.5 |
| 10 | 79.6 |
| 20 | 89.7 |
| 25 | 99.3 |
| 30 | 99.6 |
| 35 | 99.5 |
| 40 | 99.3 |
| 45 | 99.2 |
| 50 | 98.7 |
| 60 | 98.8 |
| 100 | 98.2 |

表5 反应温度对DMC产率的影响
Table 5 Influence of productivity of DMC of reaction temperature

| 反应温度/℃ | $n_{\text{DMC}}/\text{mol}$ |
|--------|-----------------------------|
| 42 | 0.3 |
| 50 | 0.4 |
| 60 | 1.2 |
| 70 | 1.1 |
| 80 | 1.0 |

温度为60℃时达到最大值,但随反应温度进一步升高,DMC产率反而逐渐降低。这种变化趋势的主要原因在于:从反应动力学的角度考虑,适当升高反应温度有利于反应物甲醇和CO₂的活化,促进反应进行;但CO₂和甲醇直接反应合成DMC是放热反应,从反应热力学的角度,反应温度过高反而会限制反应的进行,因此反应动力学和热力学相匹配的最佳反应温度为60℃。

4) 反应时间的影响。在反应温度为60℃的条件下,考察反应时间对CO₂和甲醇直接反应合成DMC产率影响,结果如表6所示。反应时间的变化能够明显反映出,随着反应时间的延长,DMC的生成量逐渐增加,并且在2 h后反应基本达到平衡,继续延长反应时间DMC的生成量也基本没有变化。这

表6 反应时间对DMC产率的影响
Table 6 Influence of productivity of DMC of reaction time

| 反应时间/h | DMC产率/% |
|--------|---------|
| 1 | 76.0 |
| 2 | 99.6 |
| 3 | 99.6 |
| 4 | 99.5 |
| 5 | 99.4 |

一方面是由于CO₂与甲醇直接合成DMC的反应本身在热力学上不利,反应平衡常数较小;另一方面是因为反应是在密闭体系中进行,反应中生成的DMC或者水都无法及时移除,这也限制了反应向正平衡方向进行。

5) 催化剂的影响。催化剂是影响电化学反应的重要因素之一。催化剂对DMC产率的影响如由表7所示。当溶剂、电压、电流、电极活化时间一定的条件下,无催化剂添加时,DMC产率仅为54.2%;通过催化剂EDTA及四乙基溴化铵分别对DMC产率影响对比也可发现,催化剂的添加可以有效地提高DMC的产率,而当四乙基溴化铵:乙腈为1:30时,DMC的产率可以达到99.6%,因此,在此实验中,四乙基溴化铵的催化效果优于EDTA。Garcia等^[14]在电合成综合利用CO₂时用丁基咪唑溴作为催化剂制DMC,使用30 g丁基咪唑溴可制得7.7 g/L DMC。

表7 催化剂对DMC产率的影响
Table 7 Influence of productivity of DMC of catalyst

| 催化剂 | DMC产率/% |
|-------------------|---------|
| 无催化剂:乙腈 | 54.2 |
| 1 g EDTA:10 mL乙腈 | 66.9 |
| 1 g EDTA:20 mL乙腈 | 84.7 |
| 1 g EDTA:30 mL乙腈 | 72.3 |
| 1 g EDTA:40 mL乙腈 | 78.5 |
| 1 g EDTA:50 mL乙腈 | 54.8 |
| 1 g四乙基溴化铵:10 mL乙腈 | 72.6 |
| 1 g四乙基溴化铵:20 mL乙腈 | 85.1 |
| 1 g四乙基溴化铵:30 mL乙腈 | 99.6 |
| 1 g四乙基溴化铵:40 mL乙腈 | 99.3 |
| 1 g四乙基溴化铵:50 mL乙腈 | 97.8 |

四乙基溴化铵的加入,有效促进了电极活化的加速,向电解池加入150 mL乙腈和4.02 g四乙基溴化铵,甲醇反应生成碳酸甲酯离子自由基中间体,中间体碳酸甲酯阴离子自由基,在烷基化试剂碘甲烷作为诱导剂的条件下生成碳酸二甲酯(其中碘甲烷是诱导剂,溶液中碘离子也可催化促进甲醇的转化)。

6) 甲醇用量的影响。原料配比在化学反应中是重要的工艺参数之一,为了研究CO₂和甲醇直接合成DMC的最佳原料配比,在实验中考察了改变甲醇用量进行反应,反应结果如表8所示。

随着反应物甲醇用量的增加,反应向正方向进行,DMC的生成量逐渐增大,并在甲醇用量为35 mL时DMC生成量达到最大值。但甲醇用量进一步增大为45 mL时,DMC生成量反而大量减少,这是由于该反应是在釜式反应器中进行,反应釜的体积固定,甲醇的过量增加会导致釜中CO₂相对浓度的减少,从而不利于反应的进行。

表8 甲醇用量对DMC产率的影响
Table 8 Influence of productivity of DMC dosage of methanol

| 甲醇用量/mL | $n_{\text{DMC}}/\text{mol}$ |
|---------|-----------------------------|
| 5 | 0.3 |
| 15 | 1.1 |
| 25 | 2.5 |
| 35 | 3.3 |
| 45 | 2.0 |
| 55 | 1.6 |

3 结论

针对近年来利用甲醇和二氧化碳直接反应制备碳酸二甲酯研究中反应条件苛刻、工艺设备复杂、转化率低等问题。本文研制了一种固碳溶液,用电解的方式对 CO_2 进行活化,在电解过程中不断补充 CO_2 至饱和,得到电解活化液;用碘甲烷作诱导剂,制得碳酸二甲酯,解决了转化率低等难题。

1) 选择乙腈为溶剂、四乙基溴化铵为活性剂组成固碳溶液, CO_2 气体通入电解液中形成饱和溶液, CO_2 溶解度为0.528 g/mL。

2) 用电解的方式使 CO_2 在固碳溶液中的铜电极上进行电化学活化20 min, CO_2 被电极还原生产阴离子自由基,并与固碳剂中四乙基溴化铵的阳离子形成离子对,形成的离子对和加入的甲醇反应生成四乙基溴化铵-碳酸甲酯离子对,其中碳酸甲酯阴离子自由基和烷基化试剂碘甲烷生成碳酸二甲酯。

3) 在电解过程中向固碳溶液中始终通入 CO_2 ,解决了 CO_2 的电极活化量与活化效率的问题;控制电压为1.9 V,电流在1.9 A进行预电解5 min,然后调整电压为2.7 V,电流为2.8 A,继续电解30 min。电解结束后,将电解活化反应的液体转移到单口回流瓶中,加入甲醇,用碘甲烷作诱导剂,用量为液体质量的0.005%~0.01%,在60℃回流120 min。

4) 增加了甲醇的转化率,使碳酸二甲酯的甲醇转化率达99.6%,解决了甲醇转化率低的难题;粗产物经多次分离、洗涤、提纯、干燥等工艺,得到纯碳酸二甲酯。

参考文献(References)

[1] 孙延辉. 以二氧化碳为原料的化工产品技术研究进展[J]. 石油和化工节能, 2011(2): 42-46.
Sun Yanhui. The research progress of chemical products with carbon dioxide as raw materials[J]. Petroleum & Chemical Energy Conservation, 2011(2): 42-46.

[2] 李国强. 第十二届全国人民代表大会第四次会议政府报告[M]. 北京: 人民出版社, 2016.
Li Keqiang. Government work report of the fourth session of the 12th

National People's Congress[M]. Beijing: People's Publishing House, 2016.

[3] Tollefson J. World looks ahead post-copenhagen[J]. Nature, 2009, 462(7276): 966-967.

[4] Sakakura T, Choi J C, Yasuda H, et al. Transformation of carbon dioxide[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(6): 2365-2387.

[5] Sakakura T, Kohno K. The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide[J]. Chemical Communications, 2009, 11(11): 1312.

[6] 张玉婷, 刘素琴, 赵匡明, 等. 多孔铜电极催化 CO_2 合成碳酸二甲酯的研究[J]. 应用化工, 2016, 45(9): 1601-1605.
Zhang Yuting, Liu Suqin, Zhao Kuangmin, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from electro-reduction CO_2 on porous copper electrode[J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(9): 1601-1605.

[7] Cipris D, Mador I L. Anodic synthesis of organic carbonates[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1978, 125(12): 1954-1959.

[8] Bell R A. Electrochemical carbonate process: US 4310393[P]. 1982.

[9] Zhao Y, Liu S, Wang G, et al. Progress in synthesis of dimethyl carbonate from urea[J]. Chemical Industry & Engineering Progress, 2004, 23(10): 1049-1052.

[10] Filardo G, Galia A, Rivetti F, et al. Catalytic systems based on transition metals for the carbonylation of methanol to dimethylcarbonate[J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(13/14): 1961-1965.

[11] Galia A, Filardo G, Gambino S, et al. Electrochemical activation of transition metal complexes for the carbonylation of methanol to dimethylcarbonate[J]. Electrochimica Acta, 1996, 41(18): 2893-2896.

[12] Otsuka K, Yagi T, Yamanaka I. Synthesis of dimethyl carbonate by electrolytic carbonylation of methanol in the gas phase[J]. Electrochimica Acta, 1994, 39(14): 2109-2115.

[13] 钮东方, 罗仪文, 张丽, 等. 温和条件下 CO_2 为原料电合成碳酸二甲酯[J]. 有机化学, 2008, 28(5): 832-836.
Niu Dongfang, Luo Yiwen, Zhang Li, et al. Electrosynthesis of dimethyl carbonate from CO_2 in mild condition[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2008, 28(5): 832-836.

[14] Zhang L, Niu D, Zhang K, et al. Electrochemical activation of CO_2 in ionic liquid (BMIMBF₄): synthesis of organic carbonates under mild conditions[J]. Green Chemistry, 2007, 10(2): 202-206.

[15] I Garciaherrero I, Cuéllarfranca R M, Alvarezguerra M, et al. Environmental assessment of dimethyl carbonate production: comparison of a novel electrosynthesis route utilizing CO_2 with a commercial oxidative carbonylation process[J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(4): 2088-2097.

[16] Choi J C, He L N, Yasuda H, et al. Selective and high yield synthesis of dimethyl carbonate directly from carbon dioxide and methanol[J]. Green Chemistry, 2002, 4(3): 230-234.

[17] 罗仪文, 张丽, 钮东方, 等. 温和条件下电活化 CO_2 合成碳酸二甲酯[J]. 应用化学, 2007, 24(9): 1071-1073.
Luo Yiwen, Zhang Li, Niu Dongfang, et al. Electro synthesis of dimethyl carbonate under mild conditions[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2007, 24(9): 1071-1073.

[18] 肖丽平, 张贵荣, 张丽, 等. 离子液体-乙腈混合溶剂中电催化 CO_2 与甲醇合成碳酸二甲酯[J]. 催化学报, 2009, 30(1): 43-47.
Xiao Liping, Zhang Guirong, Zhang Li, et al. Electrosynthesis of dimethyl carbonate in [bmim] BF₄-MeCN solvent[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009, 30(1): 43-47.

Synthesis of dimethyl carbonate induced by electrode activated carbon

LIU Jiexi¹, ZHU Yuxia¹, QIU Jinjia¹, LI Yue¹, ZHONG Haizheng²

1. High School Affiliated to Renmin University of China, Beijing 100080, China

2. College of Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract The method for the methanol and the carbon dioxide to directly react to prepare the dimethyl carbonate suffers from several deficiencies, such as too strict operation conditions, complex processing equipments, and low conversion rate of the methanol. A carbon-absorption solution is developed in this paper, in which the saturation concentration of the carbon dioxide reaches 0.528g/ml; the electrolysis is used to activate the carbon dioxide and in the electrolytic process the carbon dioxide is continuously added until saturation so as to obtain the electrochemical activation solution; the methyl iodide is used as the inducer, which is refluxed for 120 minutes with the methyl alcohol at 60°C, so as to obtain the dimethyl carbonate, with a purity of 99.0%, and the conversion rate of 99.5% (measured based on the amount of the methanol).

Keywords dimethyl carbonate; carbon-absorption solution; electrode activation; carbon dioxide; electrochemical activation solution

(责任编辑 刘志远)