

标准态下碳酸二甲酯合成体系热力学分析*

张智芳^{1,2}, 陈建刚¹, 刘昭铁¹

(1. 陕西师范大学 大分子科学陕西省重点实验室, 陕西师范大学 化学与材料科学学院, 陕西 西安 710062;
2. 榆林学院 化学系, 陕西 榆林 719000)

摘要:用 Benson 基团贡献法计算了碳酸二甲酯(DMC)的热力学数据标准摩尔生成焓 $_{f}H_m$ 、标准摩尔生成吉布斯自由能 $_{f}G_m$ 和等压摩尔热容 $C_{p,m}$;在标准态下,300~1 000 K 温度范围内对比了甲醇或二甲醚(DME)氧化羰化合成 DMC,甲醇或 DME 与 CO_2 直接合成 DMC,由合成气合成 DMC,DME,甲醛或甲醇这些反应的焓变 $_{r}H_m$ 、吉布斯自由能变 $_{r}G_m$ 和平衡常数 $\ln K$. 计算结果表明:在讨论的条件范围内,由 DME 氧化羰化合成 DMC 是热力学上可自发进行的反应,但 DME 和 CO_2 反应合成 DMC 与甲醇和 CO_2 反应合成 DMC,均不能自发进行(需要通过耦合等方式来改变反应途径或重构反应体系,该反应才有可能进行). 此计算将为合成 DMC 的反应路线设计以及新催化剂体系的探索提供热力学依据.

关键词:碳酸二甲酯;反应自由能;热力学计算

中图分类号: O 642.5; O 623.662 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2007)01-0080-06

碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)是一种绿色有机中间体,可替代有毒的光气、硫酸二甲酯广泛用作羰基化、甲基化试剂,可替代甲基叔丁基醚(MTBE)作为新型燃油添加剂^[1,2]. 近年来,合成 DMC 的研究得到了国内外研究者的广泛关注^[3~6].

由二甲醚(DME)直接合成 DMC 有其经济和环境的优势,但目前对此研究较少. 本文从热力学计算出发,对其自发性进行了分析,并对其伴随的一些副反应也进行了讨论,以选择合适的反应条件来抑制副反应;还计算了由合成气合成 DMC, DME, 甲醇以及甲醛的反应吉布斯自由能变等热力学数据.

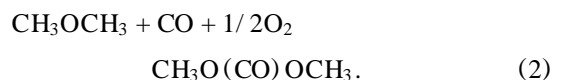
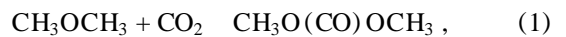
计算所选择的压力条件均为标准大气压,温度范围为 298.15~1 000 K. 通过以上计算,旨在为合成 DMC 的反应路线设计以及新催化剂体系的探索提供热力学依据.

1 反应原理与热力学计算

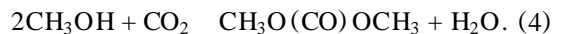
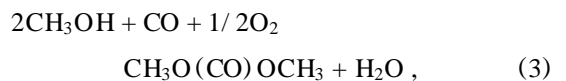
1.1 反应原理 合成 DMC 的反应体系较多,本

文主要从以下几个方面讨论.

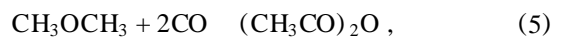
由 DME 合成 DMC 的反应主要有



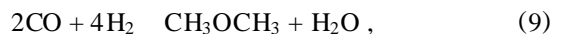
由甲醇合成 DMC 的反应主要有



DME 氧化羰化的主要副反应有



以合成气为原料可以合成许多高附加值的化合物,本文主要考察以下几个反应:



* 收稿日期:2006-03-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20473051);陕西省自然科学基金资助项目(2004B12).

作者简介:张智芳(1970-),女,陕西人,博士生,主要从事有机合成和催化等领域的研究工作.

通讯作者:刘昭铁(1965-),男,湖南人,博士生导师,主要从事催化纳米材料制备和医用高分子材料等领域的研究工作.

1.2 DMC 标准摩尔生成焓、标准熵的计算

1.2.1 计算方法 根据

$${}_f H_m = \sum_i n_i {}_f H_{i,m},$$

$$S = \sum_i n_i S_{i,m} - R \ln \Omega + R \ln (\text{DMC 的对称数}),$$

为 18, 无光学异构体, 为 1),

$${}_r H_m = H_0 + aT + b/2 \times T^2 + c/3 \times T^3,$$

$$G_m = H_0 - T \ln T - b/2 \times T^2 - c/6 \times T^3 + IT \quad (H_0 \text{ 和 } I \text{ 为积分常数, } T \text{ 为温度}),$$

$$K = \exp\left(-\frac{{}_r G_m}{RT}\right).$$

根据基尔霍夫 (Kirrhoff) 定律^[7]:

$$C_{p,m} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad \text{及} \quad \frac{\partial({}_r G/T)}{\partial T} = -H/T^2,$$

$$C_{p,m} = a + b + cT^2,$$

$C_{p,m} = a + b \times 10^{-3} T + c \times 10^{-6} T^2$ (a, b 和 c 是反应体系中与各物质本性有关的常数), 根据 $C_{p,m}$ 与 T 之间的函数关系经过多项回归可得到各物质的 a, b 和 c 值.

计算过程中的部分热力学数据来自文献^[7,8].

1.2.2 计算结果 通过 Benson 基团贡献法^[9,10]

求得气态 DMC 的标准摩尔生成焓 ${}_f H_m$, 标准摩尔熵 S_m 及不同温度下的等压摩尔热容 $C_{p,m}$ 值 (结果见表 1), 经多项回归求得: $a = 33.81, b = 276.61, c = -106.82$, 即 $C_{p,m}(\text{DMC}, \text{g}) = 33.81 + 276.61 \times 10^{-3} T - 106.82 \times 10^{-6} T^2$.

由表 1 可知, ${}_f H_m(\text{DMC}, \text{g})$ 为 -570.00 kJ/mol , 而通过分子力学计算方法, 经过优化 DMC 的分子构型, 得到 DMC 的 ${}_f H_m(\text{DMC}, \text{g})$ 为 -579.02 kJ/mol ^[11], 二者较为吻合.

由 Trouton^[7] 规则, 按照 ${}_{\text{vap}} H_m = 88 T_b [\text{J} \cdot$

$(\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$, 考虑 DMC 的蒸发焓, 用 Benson 基团贡献法求得液态的 ${}_f H_m(\text{DMC}, \text{l})$ 为 -601.97 kJ/mol , 这与文献值 -613.78 kJ/mol 相吻合^[12], 说明 Benson 基团贡献法较为可靠.

2 各体系的热力学分析

计算不同温度下各反应 ${}_r H_m, {}_r G_m$ 和 $\ln K$ 值所需的参数 a, b, c 及积分常数 I, H_0 可由 298.15 K 时其相关物质的热力学数据 (参考文献^[7,8]及本文表 1 中的计算结果) 获得.

2.1 由 DME 或甲醇与 CO, O_2 合成 DMC 的热力学分析 反应方程式: (2) 和 (3).

由图 1 可知, 反应 (2) 和 (3) ${}_r H_m$ 随着温度的变化趋势不大, 且都是吸热反应, 因此, 从热效应判断, 升高反应温度有利于平衡向右移动; 其 ${}_r G_m$ 值都是负值, 随着温度升高而增大; 这一结果表明, 它们都是热力学上可自发进行的反应, 升高温度对反应不利, 平衡常数随之减小. 反应 (2) 与 (3) 相比, 自由能变稍高, 但随着温度的升高, ${}_r G_m$ 接近; (2) 是原子经济性的反应, 有关其研究报道较少.

2.2 由 CH_3OH 或 DME 与 CO_2 合成 DMC 的热力学分析 反应方程式为 (1) 和 (4).

图 2 中, 由 ${}_r G_m$ 曲线可知, 反应 (1) 和 (4) 的 ${}_r G_m$ 值都是正值, 并且随温度升高而增大, 表明它们都是热力学上非自发进行的反应, 升高温度更不利于反应进行; (1) 和 (4) 的 ${}_r H_m$ 随温度的升高变化不大, 但 (1) 为放热反应, (4) 为吸热反应; (4) 的 $\ln K$ 随着温度的升高而减小, 而 (1) 的 $\ln K$ 随着温度的升高而增大. (1) 与 (4) 相比, 自由能变稍高些, 随着温度的升高, ${}_r G_m$ 接近, 平衡常数亦相

表 1 DMC 的标准热力学基团贡献值及不同温度下的热容

Tab. 1 The thermal capacity values of DMC and the standard state thermodynamic values of group contributions

贡献基团	贡献数目	${}_f H_m$ 贡献值/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	S_m 贡献值/ [$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]	$C_{p,m}$ 贡献值/[$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]					
				300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1 000 K
C - (O) (H) ₃	2	- 42.20	127.32	25.92	32.82	39.36	45.18	54.55	61.84
O - (C) (CO)	2	- 172.90	35.13	15.11	16.33	17.54	19.34	20.18	20.89
CO - (O) ₂ *	1	- 139.80	61.88	25.00	28.05	30.98	33.58	37.14	39.19
DMC	—	- 570.00	362.75	107.06	126.35	144.78	162.62	186.60	204.65

*CO - (O)₂ \cong CO - (O) (C)

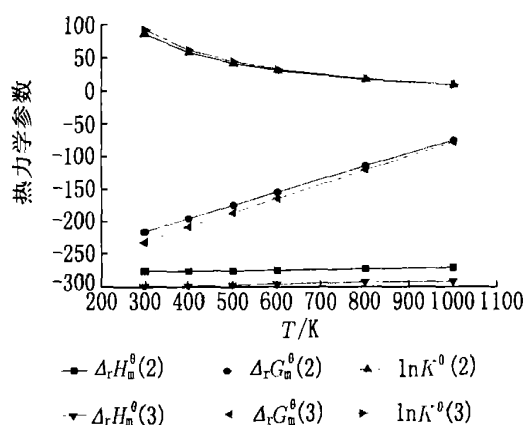


图 1 温度对方程式(2)和(3)的 $r H_m$ 、 $r G_m$ 和 $\ln K$ 的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on $r H_m$, $r G_m$ and $\ln K$ for equation (2) and (3)

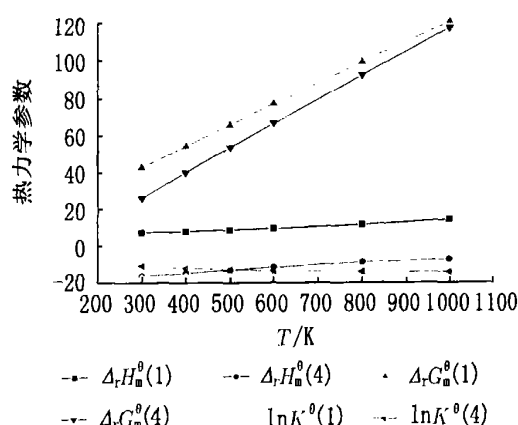


图 2 温度对方程式(1)和(4)的 $r H_m$ 、 $r G_m$ 和 $\ln K$ 的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on $r H_m$, $r G_m$ and $\ln K$ for equation (1) and (4)

应地增加,到 800 K 时,已接近(4);(1)是放热反应,故升高温度对(1)不利而对(4)有利。

目前研究(4)的报道^[13]较多,对于(1)的研究相对较少。尽管如此,(4)的转化率较低,最高也只有 16%左右^[14],并且催化剂容易因生成水的存在而失活^[13],故应在反应体系中加入吸水剂、脱水剂,采取原位分离、蒸馏等手段最大程度地除去水分,才可能使产率有所提高。(1)是原子经济性的反应,不存在水的影响。

2.3 由二甲醚氧化羰化合成 DMC 及其有关副反应的热力学分析

由二甲醚氧化羰化合成 DMC 的主反应有(2),副反应主要有(5)~(7)。

2.3.1 乙酸酐与乙酸甲酯 a , b 和 c 的计算 S_m (乙酸酐, g) = 389.95 J/(mol·K), $f H_m$ (乙酸酐, g) = -572.5 kJ/mol, S_m (乙酸甲酯, g) = 324.2 J/(mol·K), $f H_m$ (乙酸甲酯, g) = -410 kJ/mol^[8], 多项回归得到 a , b 和 c 的值,并得到不同温度下乙酸酐、乙酸甲酯的 $C_{p,m}$ 及 a , b 和 c 的值见表 2。

2.3.2 298.15 K 时该体系热力学数据 通过多项回归得到(5)和(6)的 a , b 和 c ,并得到反应(5)和(6)在 298.15 K 下的 $r H_m$, $r G_m$ 和 $\ln K$ 的值如表 3 所示。

表 2 不同温度下 $(CH_3CO)_2O$, CH_3COOCH_3 的 $C_{p,m}$ 及 a , b 和 c 的值

Tab. 2 The values of $C_{p,m}$, a , b and c about $(CH_3CO)_2O$ and CH_3COOCH_3 at different temperature

化合物	$C_{p,m}/[J \cdot (mol \cdot K)^{-1}]$							a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$
	298.15 K	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1 000 K			
$(CH_3CO)_2O$	99.50	100.04	129.12	153.89	174.14	204.64	226.4	-13.06	441.65	-215.5
CH_3COOCH_3	86.03	86.37	105.31	123.4	139.25	164.47	183.06	11.27	278.7	-109.0

表 3 298.15 K 反应(5)~(7)的热力学数据

Tab. 3 The thermodynamic values for equation (5), (6) and (7) at 298.15 K

方程	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$	$I/[J \cdot (mol \cdot K)^{-1}]$	$r H_m/(kJ \cdot mol^{-1})$	$r G_m/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\ln K$	$H_0/(kJ \cdot mol^{-1})$
(5)	-58.78	178.87	-172.2	-76.67	-167.4	-86.5	35.00	-156.303 6
(6)	-30.5	-88.61	-53	-40.7	-115.4	-69.12	27.88	-100.802 1
(7)	-48.66	153.71	-118.45	-112.3	-566.0	-514.4	—	-557.277

2.3.3 rG_m 和 rH_m 随温度的变化 由图 3 的 rG_m 曲线可知,在考察温度范围(300 ~ 1 000 K)内,DME 氧化羰化的主反应(2)和副反应(7)都是热力学上能自发进行的反应,而 rG_m 随着温度升高而增大,说明升高温度不利于反应进行;相比之下,生成 CO_2 远比生成 DMC 有利,故必须控制生成 CO_2 的反应,才有可能使反应选择性地生成 DMC.生成乙酸甲酯和乙酸酐的 2 个反应 rG_m 为正值,在热力学上不能自发进行.可见,在上述诸反应体系中,生成 DMC 的反应是有竞争力的.

由图 3 的 rH_m 曲线可知,DME 氧化羰化生成 DMC 的主、副反应均为吸热反应,其中生成乙酸酐的 rH_m 随温度升高而减少,其余的随温度升高而增大,但变化都不大,从热效应方面来说,温度对各反应的影响不显著.

2.3.4 $\ln K$ 随温度的变化 反应(2)、(5)和(6)的 $\ln K$ 变化如图 4 所示,主和副反应的 $\ln K$ 随温度升高而减小.综合图 3,4,要使反应选择性地朝着生成 DMC 的方向进行,必须选择合适的温度和压力,设法通过反应条件来控制 CO_2 生成,因为这一副反应为氧化还原反应,更容易进行.

2.4 由合成气合成 DMC, DME, HCHO 和 CH_3OH 热力学分析 由合成气出发合成 DMC,

DME, HCHO 和 CH_3OH 反应方程式:(8) ~ (11).

2.4.1 rG_m 和 rH_m 随温度变化 由图 5 rG_m 曲线可知,在 373 K 和 430 K 以下,由合成气合成 DMC 和 DME 的 rG_m 是负值,它们是可自发进行的反应;但随着温度的升高, rG_m 逐渐变为正值,将使反应不能自发进行.合成甲醇和甲醛的反应在热力学上非自发.

由图 5 的 rH_m 随温度的变化曲线可知,这几个反应的焓变都随着温度的升高而减小,但变化程度不大,其中生成 DME, DMC 和 HCHO 的反应为吸热反应,而生成 CH_3OH 的反应基本上是放热的.

2.4.2 $\ln K$ 随温度的变化 通过计算,反应(8) ~ (11)等的 $\ln K$ 随温度变化曲线如图 6 所示,在所计算的温度范围(298.15 ~ 1 000 K)内,由合成气合成 DMC, DME 的 $\ln K$ 随温度升高而显著减小;生成 HCHO, CH_3OH 的 $\ln K$ 值逐渐增大,温度变化对其影响较小.

综合图 5,6,由合成气合成 DMC 的 rG_m 随温度的 rG_m 变化而显著变化,在 373 K 以下,是热力学上能自发进行的反应,升高温度从动力学角度讲,有利于提高反应速率,但平衡常数却随之而减小,所以应考虑各方面因素,通过试验来确定合适的温度,以利于反应选择性地生成 DMC.

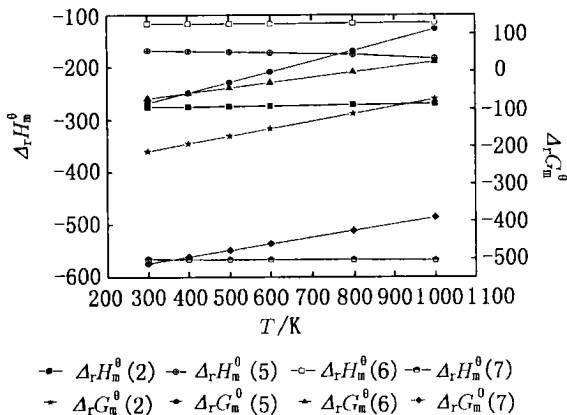


图 3 温度对反应(2)、(5)~(7)的 rG_m 和 rH_m 的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on rG_m and rH_m for equation (2), (5) —(7)

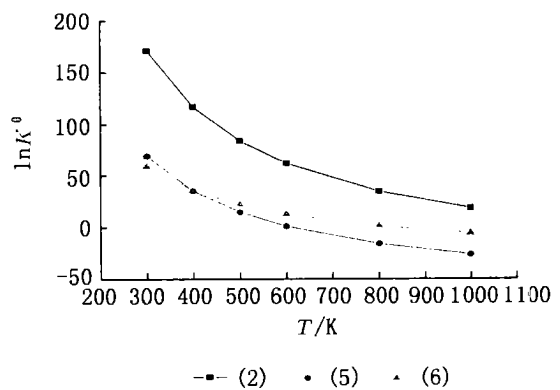


图 4 温度对反应(2)、(5)和(6)的 $\ln K$ 的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on $\ln K$ for equation (2), (5) and (6)

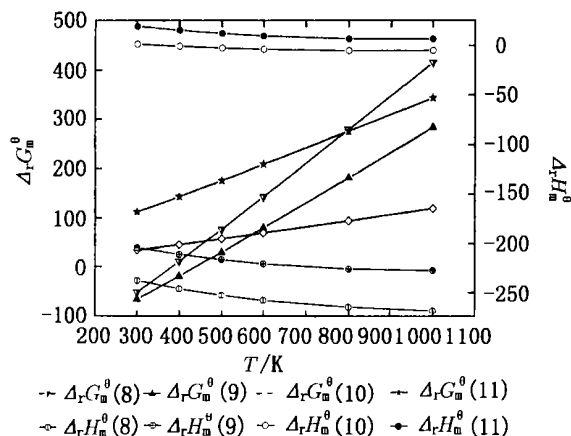


图 5 温度对反应(8)~(11)的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的影响

Fig. 5 Effect of reaction temperature on $\Delta_r G_m^\ominus$ and $\Delta_r H_m^\ominus$ for equation (8) —(11)

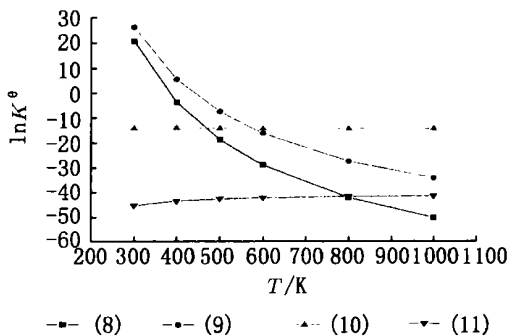


图 6 温度对反应(8)~(11)的 $\ln K$ 影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on $\ln K$ for equation (8) —(11)

3 结 论

通过与相关的热力学数据对比表明,由 Benson 基团贡献法估算 DMC 的热力学数据 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 S_m^\ominus 和 $C_{p,m}$ 是较为可靠的,该结果可以用于有关 DMC 化学反应体系的热力学计算。

在所考察的温度范围(298.15 ~ 1 000 K)内,DME 氧化羰化生成 DMC 的反应为热力学上可自发进行的反应,考虑到副反应的影响,要使其朝着生成 DMC 的方向进行,需要选择合适的反应条件;而 DME 与甲醇和 CO_2 反应生成 DMC 不能自发进行;由合成气合成 DMC 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 对温度变化影响显著,需要通过实验来确定合适的温度,以利于该反应选择性地生成 DMC。

在标准大气压下,DMC 各合成体系的热力学计算结果表明,由 DME 来合成 DMC 这一技术路线具有较明显的优势和潜在的工业应用价值,有必要做进一步研究。

参考文献:

[1] CUI Hong-you, WANG Tao, WANG Fu-jun, et al. One-pot synthesis of dimethyl carbonate using ethylene oxide methanol, and carbon dioxide under supercritical conditions [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(3): 865-870.

[2] MICHAEL A P, CHRISTOL PHER L M. Review of dimethyl carbonate (DMC) manufacture and its characteristics as a fuel additive[J]. Energy Fuel, 1997, 11(2): 2-29.

[3] CUI Hong-you, et al. Kinetic study on the one-pot synthesis of dimethyl carbonate in supercritical CO_2 conditions[J]. Ind

Eng Chem Res, 2004, 43: 7 732-7 739.

[4] KIZILINK J, PASTUCHA I. Preparation of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide in the presence of Sn (IV) and Ti (IV) alkoxides and metal acetates Collect [J]. Czech Chem Commun, 1995, 60(4): 687-692.

[5] WU X L, XIAO M, MENG Y Z, et al. Direct synthesis of dimethyl carbonate on H_3PO_4 modified V_2O_5 [J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2005, 238: 158-162.

[6] Yoshiaki Ikeda, Mohammad Asadullah, et al. Structure of the active sites on $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ZrO}_2$ catalysts for dimethyl carbonate synthesis from methanol and carbon dioxide [J]. J Phys Chem B, 2001, 105: 10 653-10 658.

[7] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学(上册) [J]. 北京: 高等教育出版社, 1990.

[8] 张寒琦, 林英杰, 宋利珠, 等. 实用化学手册 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.

[9] BENSON S W, Thermochemical Kinetics. Methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters [M]. John Wiley & Sons, Inc Press, 1968.

[10] BENSON S W, CRICKSHANK F R, et al. Additivity Rules for the estimation of thermochemical properties [J]. Chem Rev, 1969, 69(3): 317-318.

[11] ZHAO Tian-sheng, HAN Y-zhuo, SUN Y-rhan, et al. Thermodynamic estimation of direct synthesis of DMC from CH_3OH and CO_2 [J]. Natural Gas Chemical Industry, 1998, 23(5): 52-55.

[12] 姚允斌, 解涛, 高英敏. 物理化学手册 [J]. 上海: 科学技术出版社, 1985.

[13] 周丽, 李忠, 谢克昌, 等. 二氧化碳合成碳酸二甲酯的研究进展 [J]. 工业催化, 2003, 11(4): 44-48.

[14] 单永奎, 蔡清海, 吕丽莉, 等. 碳酸二甲酯的催化合成

方法[P]. 中国, CN200410018047. 7. 2005.

Studies on thermodynamic analysis for synthesis of dimethyl carbonate

ZHANG Zhi-fang^{1,2}, CHEN Jian-gang¹, LIU Zhao-tie¹

(1. Key Laboratory of Macromolecular Science of Shaanxi Province, School of Chemistry & Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an Shaanxi 710062, China;
2. Yulin College, Yulin Shaanxi 719000, China)

Abstract: The standard enthalpy of formation, free energy and thermal capacity of dimethyl carbonate (DMC) were calculated by using the method of Benson group contributions. The thermodynamic data of various syntheses of DMC were compared at different temperatures. The syntheses included oxidation of methanol or dimethyl ether, reaction of methanol or dimethyl ether with CO₂, and preparations of DMC, DME, formaldehyde and methanol from H₂ and CO. The results showed that the synthesis of DMC by oxidation carbonylation of DME is thermodynamically feasible, but the syntheses of DMC from DME and CO₂ and from methanol and CO₂ and are all thermodynamically unfeasible. These results provided the thermodynamic basis to design the synthesis process and catalyst for DMC.

Key words: dimethyl carbonate; free energy; thermodynamics

* * * * *

(上接第 79 页)

Synthesis and insecticidal activity of new bis-benzoylphenylurea compounds()

YANG Li-juan^{1,2}, Chen Jing¹, LIN Jun¹

(1. School of Chemical Science and Technology, Key Laboratory of Medicinal Chemistry for Natural Resource, Ministry of Education, Yunnan University, Kunming 650091, China;
2. School of Chemistry and Bio-science, Yunnan Nationalities University, Kunming 650031, China)

Abstract: Nine new bis-benzoylphenylurea compounds have been synthesized in 30%—40% yield from available compound chlorothalonil (2,4,5,6-tetrachloroisophthalonitrile) via fluorine exchange, aminolysis, hydrolysis and acylation reactions. The structures of all products were confirmed by IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, HRMS and element analysis. Preliminary insecticidal activities of the synthesized compounds have been also tested.

Key words: bis-benzoylphenylureas; chlorothalonil; synthesis; insecticidal activity