

文章编号: 1674-2869(2019)02-0109-06

# 碳酸丙烯酯的La修饰羟基磷灰石催化尿素醇解法合成

向春鹏<sup>1,2</sup>, 李宇昊<sup>1,2</sup>, 杜治平<sup>\*1,2</sup>

1. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430205;

2. 新型反应器与绿色化学工艺湖北省重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430205

**摘要:** 为研究La对羟基磷灰石(HAP)的修饰方式对尿素醇解合成碳酸丙烯酯(PC)的影响, 采用浸渍法制、物理混合法和离子交换法分别制备了La/HAP、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HAP和La-HAP, 并结合X射线衍射、N<sub>2</sub>吸附、扫描电镜和CO<sub>2</sub>程序升温脱附表征对催化剂的构效关系进行了分析。结果表明, La元素的引入可以提高HAP在尿素醇解中的催化活性, 其中La/HAP的催化活性最高, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HAP的次之, La-HAP的活性最差。La<sup>3+</sup>与HAP中Ca<sup>2+</sup>的离子交换, 以及表面La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与HAP之间的强相互作用共同促进了La/HAP表面新的强碱性活性位的形成是La/HAP活性高的主要原因。以La/HAP为催化剂, 在原料尿素与1,2-丙二醇的物质的量比为1:4, 反应温度为170℃, 反应时间为2h, 催化剂用量5.0%(以尿素的质量计)的条件下, PC的收率为94.2%。

**关键词:** 尿素醇解; 碳酸丙烯酯; 羟基磷灰石; 1,2-丙二醇

中图分类号: TQ203.2

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2019.02.002

## Synthesis of Propylene Carbonate from Alcoholysis of Urea Catalyzed by La-Modified Hydroxyapatites

XIANG Chunpeng<sup>1,2</sup>, LI Yuhao<sup>1,2</sup>, DU Zhiping<sup>\*1,2</sup>

1. Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430205, China;

2. Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor & Green Chemical Technology (Wuhan Institute of Technology),  
Wuhan 430205, China

**Abstract:** To investigate the effects of La modified hydroxylapatite (HAP) on synthesis of propylene carbonate (PC) by urea hydrolysis, three catalysts, La/HAP, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HAP and La-HAP were prepared by impregnation, physical mixture and ion exchange, respectively, and were characterized by X-ray diffraction, N<sub>2</sub> adsorption, scanning electron microscopy and CO<sub>2</sub> temperature-programmed desorption. It was found that the introduction of La element could improve the catalytic activity of HAP in urea alcoholysis. Among them, La/HAP showed the highest catalytic activity, followed by La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HAP and La-HAP. The superior catalytic activity of La/HAP might be attributed to the formation of strong basic sites produced by a synergic interaction between the lattice substitution of Ca<sup>2+</sup> in HAP with La<sup>3+</sup> and the strong interaction between HAP and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> species dispersed on the surface of HAP. The yield of PC is 94.2% when La/HAP is used as a catalyst under conditions of molae ratio of urea to 1,2-propylene of 1:4, reaction temperature of 170℃, reaction time of 2h and catalyst amount of 5.0% (based on urea).

**Keywords:** urea alcoholysis; propylene carbonate; hydroxyapatite; 1,2-propanediol

收稿日期: 2019-02-22

基金项目: 国家自然科学基金(21276201)

作者简介: 向春鹏, 硕士研究生。E-mail: 491549609@qq.com

\*通讯作者: 杜治平, 博士, 教授。E-mail: dzpxyhry@163.com

引文格式: 向春鹏, 李宇昊, 杜治平. 碳酸丙烯酯的La修饰羟基磷灰石催化尿素醇解法合成[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(2): 109-114.

碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)的化学名称为4-甲基-1,3-二氧杂环戊-2-酮,是性能优良的绿色有机溶剂<sup>[1]</sup>,尤其是用作锂电池电解液,可以承受较恶劣条件下的光、热及化学变化<sup>[2]</sup>。近年来,以PC为原料合成烷基碳酸酯等绿色工艺的发展,以及其在高分子合成中的广泛应用,PC在有机合成领域的地位日益突出<sup>[3-5]</sup>。PC的合成方法主要包括光气法<sup>[6]</sup>、环氧丙烷环加成法<sup>[7-8]</sup>和尿素醇解法<sup>[9]</sup>,其中以尿素和1,2-丙二醇(1,2-propylene glycol, PG)为原料的尿素醇解法,因环境友好、反应条件温和、操作安全,还能有效避免环氧丙烷环加成法对石油的依赖和光气法的剧毒,被认为是PC合成的绿色工艺,因而备受关注。

尿素醇解反应中,二丁基二月桂酸锡、四丁基二锡氧烷等是早期被应用于尿素醇解反应的均相有机锡类催化剂<sup>[10]</sup>,但有机锡催化剂有一定的毒性,且PG(188.2℃)和PC(238.4℃)的沸点较高、高温下能聚合等特性导致均相催化剂的分离困难。为解决均相催化剂的缺点,金属氧化物CaO、MgO、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等多相催化剂被应用于尿素醇解反应<sup>[11-13]</sup>,其中碱性较强的CaO、MgO具有较高的催化活性。为进一步提高金属氧化物的稳定性,混合或掺杂金属氧化物被研究<sup>[14-17]</sup>。Zn-Mg混合氧化物中, $n(\text{Zn}):n(\text{Mg})$ 为1:4的混合物具有最大的比表面积和更强的碱密度,当其催化尿素醇解反应时,PC的收率为94.8%<sup>[14]</sup>。制备MgTiO<sub>3</sub>时,MgO在MgTiO<sub>3</sub>表面的聚集能显著提高MgTiO<sub>3</sub>的催化活性,PC收率可达93.5%,PC选择性为99.0%<sup>[9]</sup>。羟基磷灰石Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>(hydroxyapatite, HAP)不仅具有良好的生物相容性<sup>[18]</sup>,而且其表面存在碱性中心位;作为固体碱性催化剂,HAP在Michael加成<sup>[19]</sup>、酯交换反应<sup>[20]</sup>、酯化反应<sup>[21]</sup>等领域应用非常广泛。另外,HAP具有类似于离子交换柱的独特晶体结构,晶格中的Ca<sup>2+</sup>离子可与Cd<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、La<sup>3+</sup>等进行离子交换<sup>[22-23]</sup>。由于离子在半径、电荷等方面的差异,交换后HAP表面的酸碱性能势必会发生改变,从而可能导致HAP催化性能的改变。本课题组曾经报道了La/HAP在尿素醇解中有较高的催化活性<sup>[24]</sup>,但缺少对其高活性原因的探讨,因此,本文采用离子交换法、物理混合法和浸渍法分别制备了La-HAP、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HAP和La/HAP,并结合多种表征研究了La修饰HAP的制备方法对尿素醇解反应的影响,进而揭示了影响催化剂活性的原因,同时以La/HAP为催化剂,对尿素醇解的工艺进行了优化。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸钙、磷酸氢二氨、氨水、尿素、1,2-丙二醇、硝酸镧均为分析纯试剂。

仪器:2720型程序升温仪(Micromeritics Auto Chem),D8 X-射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, Bruker Advanced),自制常压反应精馏装置,NOVA 2000e型比表面孔隙测定仪(美国康塔公司),Agilent 7890A/5975C型气相色谱-质谱联用仪,JEOLJSM-5510LV型扫描电镜(日本电子),GC 4000A型气相色谱仪(北京东西电子)。

### 1.2 催化剂的制备

HAP和La/HAP的制备参见文献<sup>[24]</sup>。

离子交换法制备La-HAP催化剂:在含0.15 g (0.46 mmol)硝酸镧的水溶液中加入1 g HAP粉体,在室温下搅拌24 h,然后过滤、水洗至中性,于100℃下干燥12 h,最后在400℃焙烧4 h得到所需催化剂。

物理混合法制备La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HAP催化剂:将0.075 g (0.023 mmol)的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与1 g的HAP粉体充分研磨,于100℃干燥12 h,最后在400℃焙烧4 h得到所需催化剂。

### 1.3 催化剂的表征

催化剂的XRD谱分析在Bruker Advanced D8 X-射线衍射仪上进行,采用Cu K<sub>α</sub>辐射源,管电压30 kV,管电流40 mA,扫描范围2θ为20~70°。BET(Brunauer, Emmett and Teller)比表面积测试在美国康塔公司NOVA2000e型比表面孔隙测定仪上进行,吸附质为N<sub>2</sub>,吸附温度为77 K。采用JEOLJSM-5510LV型扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)分析样品的表面形貌,电压为30 kV,放大10 000倍。

采用Micromeritics Auto Chem 2720型化学分析仪进行催化剂的CO<sub>2</sub>程序升温脱附(CO<sub>2</sub> temperature programmed desorption, CO<sub>2</sub>-TPD)分析:在U型石英反应管,装入25~40 mg的催化剂,导入He气,以10℃/min的速率升温至300℃,并维持1 h,然后在He气流中冷却至室温,切换CO<sub>2</sub>吸附至饱和,在He气吹平后,以10℃/min的速率升温至800℃,CO<sub>2</sub>脱附量采用质谱检测,记录TPD谱图。

### 1.4 催化剂的活性评价及产物分析

典型的反应步骤如下:氮气氛围下,将0.2 g催化剂、6 g尿素和30 mL 1,2-丙二醇依次加入到备有回流冷凝管、温度计和氮气导管的100 mL三口

烧瓶中;在 600 r/min 转速搅拌下升温至 170 ℃,反应 2 h;反应中不断通入氮气以排出副产物氨气,并用酸性液体进行吸收。

用 Agilent 7890A/5975C 型气相色谱-质谱联用仪对产物进行定性分析;用 GC 4000A 型气相色谱对产物进行定量分析:SE-54 毛细管柱,FID 检测,柱温 200 ℃,进样器温度 250 ℃,检测器温度 250 ℃,以外标法进行定量,收率以尿素计。

2 结果与讨论

2.1 La 的修饰方式对 HAP 催化性能的影响

2.1.1 催化剂的表征及其在尿素醇解反应的催化性能 图 1(a)给出了不同的 La 改性对 HAP 比表面积的影响。采用离子交换法合成的 La-HAP 与 HAP 的比表面积接近,分别为 8.6 m<sup>2</sup>/g 和 9.0 m<sup>2</sup>/g,但由于 La<sup>3+</sup> 的半径(0.106 1 nm)比 Ca<sup>2+</sup>(0.099 nm)的略大,当其进入 HAP 的晶格后导致了 La-HAP 的比表面积略微变小。高温焙烧时,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 HAP 表面的迁移和分散填隙了 HAP 的微小孔道,从而导致 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HAP 的比表面积下降为 7.1 m<sup>2</sup>/g。采用浸渍法制备的 La/HAP 的比表面积为 7.3 m<sup>2</sup>/g,比 La-HAP 与 HAP 的小,与 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HAP 的接近,说明其比表面也存在 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的迁移和分散对 HAP 表面微小孔道的填隙。

采用扫描电子显微镜分析 4 种催化材料的表

面形貌,如图 2 所示。HAP 颗粒呈蓬松的、均匀的短棒状结构;La-HAP 颗粒向球形变化,粒径变小,均匀且表面致密,这可能是由于半径较大的 La<sup>3+</sup> 通过离子交换 Ca<sup>2+</sup> 进入晶格所致,这与比表面积的表征结果一致。采用浸渍法制备 La/HAP 的过程中,由于 HAP 的离子交换性能,存在 La<sup>3+</sup> 与 Ca<sup>2+</sup> 的交换,所以 La/HAP 的总体形貌与 La-HAP 的比较接近,说明存在部分 La<sup>3+</sup> 与 Ca<sup>2+</sup> 的交换。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HAP 颗粒与 HAP 的类似,但表面致密,说明 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 HAP 表面的分散较好。

从图 1(b)所示的 X 射线谱来看,La-HAP 在 2θ =31.8°、32.2° 和 32.9° 处有 HAP (JCPDS: 09-0432) 的特征衍射峰,且未出现杂相,表明交换的 La 进入了 HAP 的晶格。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HAP 的主要物相也为 HAP,但在 28.5° 处出现了峰强高于 HAP、La-HAP 的衍射峰,该峰属于 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 HAP 的衍射重叠峰。La/HAP 的特征衍射峰与 HAP 和 La-HAP 的一致,没有明显差异。

4 个催化剂在尿素醇解反应中的催化活性如图 1(c)所示。La-HAP 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HAP 活性均比 HAP 高,PC 收率分别达 55.8% 和 62.9%,低于 La/HAP 上 91.5% 的 PC 收率,说明 La 元素的引入可以提高 HAP 在尿素醇解中的催化活性,但制备方法的影响较大。其中,La/HAP 在采用浸渍法制备的过程中,由于 HAP 的离子交换性能,存在 La<sup>3+</sup> 与 Ca<sup>2+</sup> 的

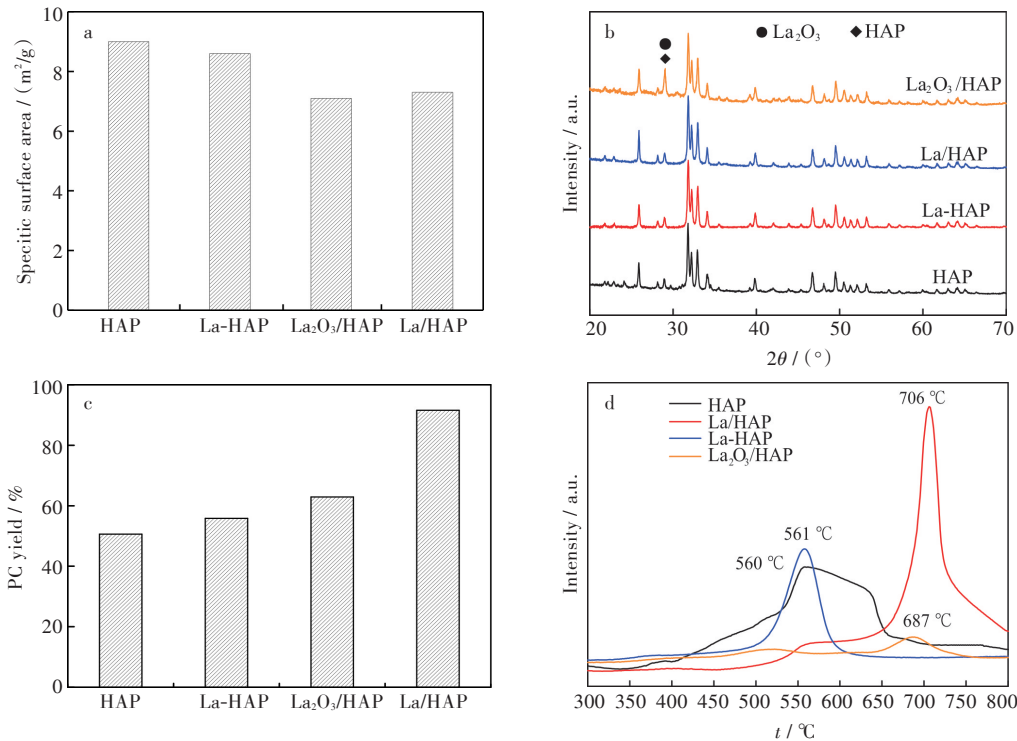


图 1 HAP,La-HAP,La/HAP 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HAP:(a)比表面积,(b)XRD 图,(c)催化性能,(d)CO<sub>2</sub>-TPD 图

Fig. 1 (a)Specific surface areas, (b)XRD patterns, (c)catalytic performances, (d)CO<sub>2</sub>-TPD profiles of HAP, La-HAP, La/HAP and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HAP



交换,但其催化活性远比 La-HAP 的高,说明中只有部分镧离子与钙离子进行了交换,这与 La/HAP 的 SEM 形貌分析一致;同时考虑到 La/HAP 与  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{HAP}$  的比表面积接近,表面存在  $\text{La}_2\text{O}_3$  的分散,但 La/HAP 上 91.5% 的 PC 的收率又高于  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{HAP}$  的 62.9%,且 La/HAP 中仅有 HAP 的特征峰,没有  $\text{La}_2\text{O}_3$  的特征峰出现,可能是分散于 La/HAP 表面的  $\text{La}_2\text{O}_3$  量较小,其特征衍射峰被 HAP 完全掩盖,或是以非晶态的形式分散于 HAP 表面。总之,La/HAP 中的 La 以 2 种形式存在:一部分  $\text{La}^{3+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  的进行交换,成为构晶离子;余下部分以  $\text{La}_2\text{O}_3$  的形式高度分散在载体 HAP 表面,这两者的共同作用,从而产生了较高的催化活性。

**2.1.2 La/HAP 的催化作用分析** 文献报道催化剂表面的碱性在尿素醇解反应中起着关键作用,因此采用  $\text{CO}_2$ -TPD 对 HAP、La-HAP、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{HAP}$  和 La/HAP 表面的碱性能进行了表征。从图 1(d)可以看出, HAP 和 La-HAP 的  $\text{CO}_2$  脱附峰分别位于  $560\text{ }^\circ\text{C}$  和  $561\text{ }^\circ\text{C}$ ,这表明  $\text{La}^{3+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  进行交换后,催化剂表面碱中心的碱性相似,因此催化活性接近,PC 的收率分别为 50.6% 和 55.8%。 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{HAP}$  的  $\text{CO}_2$  脱附峰位于  $687\text{ }^\circ\text{C}$ ,比 HAP 和 La-HAP 的高,但低于  $\text{La}_2\text{O}_3$  的最高  $\text{CO}_2$  脱附峰( $\text{La}_2\text{O}_3$  表面  $\text{CO}_2$  脱附峰的峰温分别为  $355\text{ }^\circ\text{C}$  和  $957\text{ }^\circ\text{C}$  [25]),表明  $\text{La}_2\text{O}_3$  与 HAP 之间存在相互作用,该作用使催化剂表面产生了新的强碱中心,且强度高于 HAP 和 La-HAP,所以尿素醇解的催化活性增加,PC 的收率增加到 62.9%。La/HAP 的  $\text{CO}_2$  脱附峰位于更高的  $706\text{ }^\circ\text{C}$ ,表

明催化剂表面存在碱性更强的吸附中心,这可能是 La 的晶格参杂和  $\text{La}_2\text{O}_3$  与 HAP 之间的强相互作用共同作用所致,因此催化活性更高,PC 收率达 91.5%。

## 2.2 La/HAP 催化尿素醇解反应的工艺优化

由于尿素醇解为平衡反应,为提高反应速率和 PC 收率,反应中采用连续导入氮气的方法及时排走副产物氨,从而使反应平衡向产物方向移动,提高 PC 收率。

**2.2.1 反应温度对尿素醇解反应的影响** 尿素醇解合成 PC 为吸热反应,温度高有利于反应速率和反应平衡常数增大,但当温度高于  $225\text{ }^\circ\text{C}$  后,原料尿素分解剧烈,PC 也在高温下发生剧烈缩聚,因此在  $225\text{ }^\circ\text{C}$  以下考察了温度对尿素醇解反应的影响[反应条件: $n(\text{尿素}):n(\text{PG})$  为 1:4,反应时间 2 h,催化剂质量分数为 3.3%(以尿素的质量计),转速为  $600\text{ r/min}$ ]。从图 3(a)可以看出,随着反应温度的升高,反应速率和反应平衡常数增大,PC 的收率不断增加,并在  $170\text{ }^\circ\text{C}$  达到 91.5%。继续升高温度,一方面是尿素的分解加剧,原料的损耗增加,另一方面,高温下产物 PC 开环聚合生成低聚丙二醇的速率也升高,因此目标产物 PC 的收率下降,反应液的粘度增加,从而也给后续催化剂的分离造成困难。故优选的反应温度为  $170\text{ }^\circ\text{C}$ 。

**2.2.2 反应时间对尿素醇解反应的影响** 在  $170\text{ }^\circ\text{C}$  的反应温度下,考察了催化反应时间对尿素醇解反应的影响[反应条件:尿素与 PG 的物质的量比为 1:4,反应温度  $170\text{ }^\circ\text{C}$ ,催化剂质量分数为

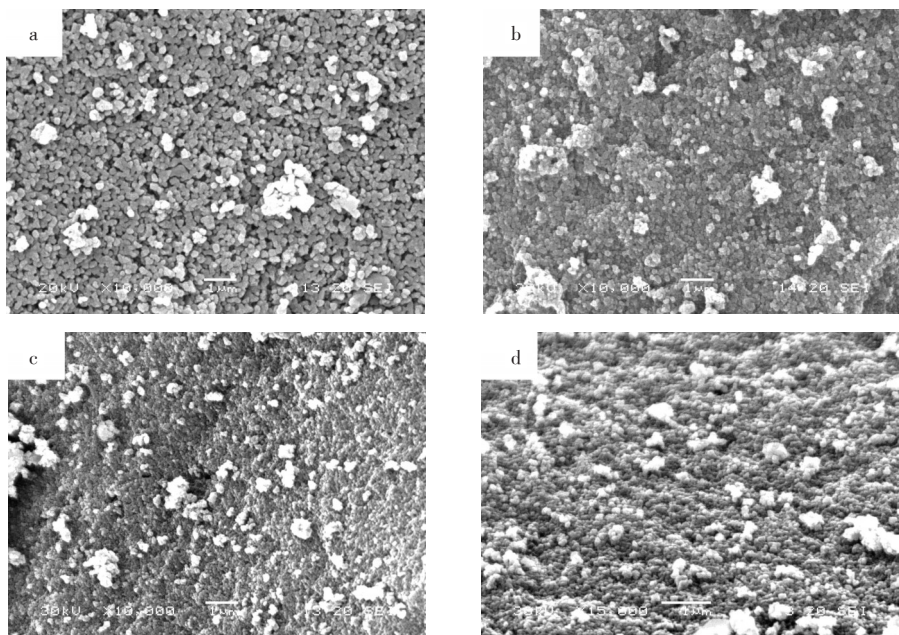


图2 SEM图:(a)HAP,(b)La-HAP,(c)La/HAP,(d) $\text{La}_2\text{O}_3/\text{HAP}$

Fig. 2 SEM images: (a)HAP, (b)La-HAP, (c) La/HAP, (d)  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{HAP}$

3.3%(以尿素的质量计),转速为600 r/min]。从图3(b)可知,当反应时间为0.5 h时,由于尿素的浓度高,催化反应速率快,PC的收率为57.8%。随着反应时间延长,尽管PC的收率不断提高,但由于反应物浓度的降低,尤其是尿素的浓度下降得更快,在相同时间内PC收率的增幅逐渐降低;当反应时间为2 h时,PC收率达到最高值91.5%;反应时间继续延长,由于PC的开环聚合,PC收率开始下降,因此反应时间为2.5 h时,PC收率降至85.9%。故尿素醇解合成PC的适宜反应时间为2 h。

2.2.3 原料比对尿素醇解反应的影响 在反应温度170 ℃,反应时间2 h的条件下,考察了原料比对尿素醇解反应的影响[反应条件:反应时间2 h,反应温度170 ℃,催化剂质量分数为3.3%(以尿素的质量计),转速为600 r/min]。反应中,PG既是反应原料同时又用作反应溶剂,提高PG的物质的量,即增加反应物的浓度可以促进反应平衡向合成PC方向移动,所以从图3(c)可知,PC收率

从原料配比为1:2的75.7%提高到原料配比为1:4的91.5%,但在原料配比增加幅度相同时,PC收率随原料配比的增加而增加幅度降低。当原料配比超过1:4后,PC收率并没有得到继续增加,反而出现了降低,这可能也与PC的开环聚合有关。因此尿素与PG的适宜配比为1:4。

2.2.4 催化剂的用量对尿素醇解反应的影响 在反应温度170 ℃,反应时间2 h,尿素与PG的物质的量比为1:4的条件下,考察了La/HAP的用量对尿素醇解反应的影响。图3(d)中可以看出,随着La/HAP用量的增加,单位原料体积内的活性中心数增加,PC的收率逐渐从用量(质量分数)为1.65%下的82.5%增加到用量(质量分数)为5.0%下的94.2%;继续增加La/HAP的用量,PC的收率开始下降,说明催化剂的加入量存在一个临界值,超过这一临界值后,会增加PC、PG的聚合以及尿素分解等副反应,因此适宜的催La/HAP用量(质量分数)为5.0%。

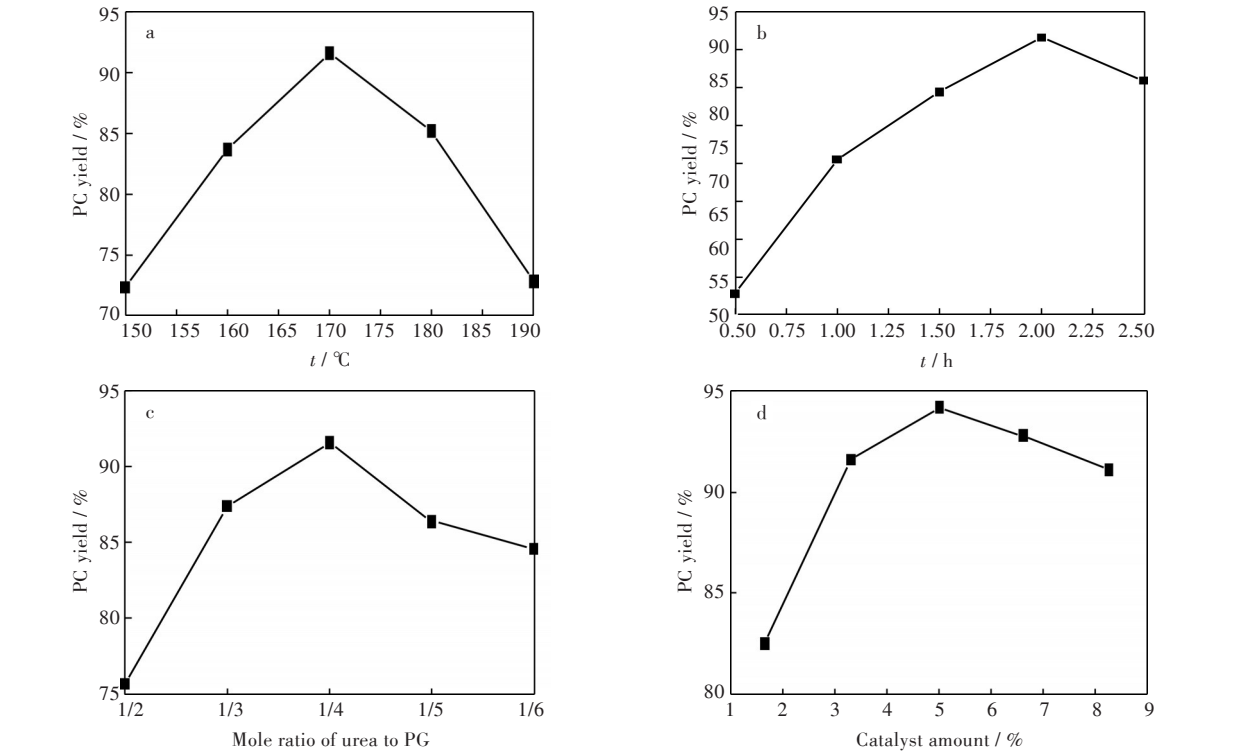


图3 对尿素醇解反应的影响因素:(a)反应温度,(b)反应时间,(c)原料配比,(d)催化剂的用量

Fig. 3 Effects of (a) reaction temperature, (b) reaction time, (c) mole ratio of urea to PG, (d) catalyst amount on urea alcoholysis

### 3 结论

1)La元素的引入可以提高HAP在尿素醇解中的催化活性,但La修饰HAP的制备方法不同,催化活性差异较大,其中浸渍法制备出的La/HAP的催化活性最高,PC的收率为91.5%,物理混合法制备的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HAP次之,PC的收率为62.9%,离子

交换法制备的La-HAP的活性最差,PC的收率为55.8%。

2)La采用浸渍法修饰HAP时,部分以La<sup>3+</sup>离子通过离子交换进入HAP的晶格,成为构晶离子,部分以La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的形式高度分散于HAP表面,并与HAP形成强相互作用。在两部分La的共同作用下,La/HAP表面形成了新的强碱性吸附中心,从

而提高了HAP在尿素醇解中的催化活性。

3)以La/HAP为催化剂,在原料 $n$ (尿素): $n$ (PG)为1:4,反应温度为170℃,反应时间为2h,催化剂质量分数5.0%(以尿素的质量计)的条件下,PC的收率为94.2%。

## 参考文献

- [1] 彭家建,邓友全. 室温离子液体催化合成碳酸丙烯酯[J]. 催化学报, 2001, 22(6):598-600.
- [2] POLLARD T P, BECK T L. Structure and polarization near the  $\text{Li}^+$  ion in ethylene and propylene carbonates[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2017, 147(16):153-165.
- [3] KUMAR P, SRIVASTAVA V C, MISHRA I M. Dimethyl carbonate synthesis from propylene carbonate with methanol using Cu-Zn-Al catalyst[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(4):2664-2675.
- [4] MA L, SONG L, LI F, et al. Preparation and properties of poly (propylene carbonate) -based waterborne polyurethane-acrylate composite emulsion[J]. *Colloid & Polymer Science*, 2017, 295(12):2299-2307.
- [5] AN H, ZHANG G, ZHAO X, et al. Preparation of highly stable Ca-Zn-Al oxide catalyst and its catalytic performance for one-pot synthesis of dimethyl carbonate[J]. *Catalysis Today*, 2018, 316:185-192.
- [6] KEMPA R, LEE W H. Physicochemical studies of some cyclic carbonates part II : the rate of hydrolysis of ethylene carbonates and of propylene carbonates[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1959, 4: 1576-1579.
- [7] 张学兰,王登峰,李军平,等. 嫁接型离子液体的制备及其对 $\text{CO}_2$ 与环氧丙烷环加成反应的催化性能[J]. 石油学报(石油加工), 2008, 24(增):68-72.
- [8] MONTEIRO W F, VIEIRA M O, AQUINO A S, et al.  $\text{CO}_2$  conversion to propylene carbonate catalyzed by ionic liquid containing organosilane groups supported on titanate nanotubes/nanowires[J]. *Applied Catalysis A General*, 2017, 544:46-54.
- [9] DU Z P, CHEN F S, LIN Z K, et al. Effect of MgO on the catalytic performance of  $\text{MgTiO}_3$  in urea alcoholysis to propylene carbonate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 278:79-84.
- [10] 兰支利,吕妍,李靖,等. 四丁基二锡氧烷催化合成碳酸二酯类化合物的新方法[J]. 催化学报, 2002, 23(1):77-80.
- [11] ZHAO X, YAN Z, WANG Y. Synthesis of propylene carbonate from urea and 1, 2-propylene glycol over a zinc acetate catalyst[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(15):4038-4042.
- [12] LI Q B, ZHAO N, WEI W, et al. Catalytic performance of metal oxides for the synthesis of propylene carbonate from urea and 1, 2-propanediol[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2007, 270(1):44-49.
- [13] WANG M, HUI W, NING Z, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol over solid base catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2006, 7(1): 6-10.
- [14] ZHANG T, ZHANG B, LEI L, et al. Zn-Mg mixed oxide as high-efficiency catalyst for the synthesis of propylene carbonate by urea alcoholysis[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 66(5):38-41.
- [15] 杜治平,林志坤,陈方胜,等. NaOH改性 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化尿素醇解合成碳酸丙烯酯[J]. 化工学报, 2014, 65(11): 4333-4339.
- [16] 杜治平,熊剑,周彬,等.  $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化尿素与1,2-丙二醇合成碳酸丙烯酯[J]. 精细化工, 2012, 29(4): 347-351.
- [17] 晏爽,江学良,蔡盛臻,等. 钇掺杂改性纳米二氧化钛及其光催化性[J]. 武汉工程大学学报, 2010, 32(12):65-68.
- [18] AUGUSTINE R, KALAPPURA U G, MATHEW K T. Biocompatibility study of hydroxyapatite-chitosan composite for medical applications at microwave frequencies[J]. *Microwave & Optical Technology Letters*, 2010, 50(11):2931-2934.
- [19] TAHIR R, BANERT K, SOLHY A, et al. Zinc bromide supported on hydroxyapatite as a new and efficient solid catalyst for Michael addition of indoles to electron-deficient olefins[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2006, 246(1):39-42.
- [20] XIE W, ZANG X. Covalent immobilization of lipase onto aminopropyl-functionalized hydroxyapatite-encapsulated  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles: a magnetic biocatalyst for interesterification of soybean oil[J]. *Food Chemistry*, 2017, 227:397-403.
- [21] CHAKRABORTY R, ROYCHOWDHURY D. Fish bone derived natural hydroxyapatite-supported copper acid catalyst: Taguchi optimization of semibatch oleic acid esterification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 215/216(2):491-499.
- [22] HANDLEYSIDHU S, RENSHAW J C, MORIYAMA S, et al. Uptake of  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  into biogenic hydroxyapatite: implications for biomineral ion exchange synthesis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(16):6985.
- [23] 石和彬,钟宏,刘羽,等. 纳米羟基磷灰石的镉离子吸附性能[J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34(5):35-40.
- [24] DU Z P, LIU L, YUAN H, et al. Synthesis of propylene carbonate from alcoholysis of urea catalyzed by modified hydroxyapatites[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, 31(4):371-373.
- [25] 翁维正,陈明树,万惠霖,等. Ba-La-O(F)催化剂的碱性及其OCM反应性能[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(4): 575-580.