

文章编号:1674-2869(2020)03-0258-06

# 碳酸丙烯酯的 $\text{CaMnO}_3$ 催化尿素醇解合成

李宇昊, 杜治平\*

绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学),  
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430205

**摘要:**为研究钙钛矿型催化剂对尿素醇解合成碳酸丙烯酯反应的影响,采用溶胶凝胶法制备了一系列锰基钙钛矿型催化剂,利用X射线衍射和二氧化碳程序升温脱附对催化剂进行表征分析,并考察了其在尿素醇解合成碳酸丙烯酯反应中的活性。结果表明, $\text{CaMnO}_3$ 表面大量的强碱性活性位点使其具有较高的催化活性。以柠檬酸为络合剂, $n(\text{柠檬酸}):n(\text{总金属离子})=1:1$ ,100℃焙烧5h的条件下制备了表面碱中心数最多且结晶度最好的 $\text{CaMnO}_3$ ;并以 $\text{CaMnO}_3$ 为催化剂,在 $n(\text{PG}):n(\text{Urea})=4:1$ ,催化剂用量质量分数为0.42%,170℃下反应2h的条件下,碳酸丙烯酯收率达91.1%。

**关键词:** $\text{CaMnO}_3$ ;尿素;1,2-丙二醇;碳酸丙烯酯;合成

中图分类号:O63

文献标识码:A

DOI:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202001002

## Synthesis of Propylene Carbonate from Alcoholysis of Urea Catalyzed by $\text{CaMnO}_3$

LI Yuhao, DU Zhiping\*

Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education;  
Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor & Green Chemical Technology (Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430205, China

**Abstract:** To investigate the effects of perovskite catalysts on synthesis of propylene carbonate (PC) by urea hydrolysis, a series of Mn-based perovskite catalysts were prepared by sol-gel route and characterized by X-ray diffraction and temperature programmed desorption of  $\text{CO}_2$ . Their activity in synthesis of propylene carbonate from urea and 1,2-propylene glycol were also studied. It was found that  $\text{CaMnO}_3$  had the highest activity due to the formation of strong basic sites on its surface.  $\text{CaMnO}_3$  shows the highest basicity and the best crystallinity under the preparation conditions of the molar ratio of citric acid to total metal ion of 1:1, calcination time of 5 h and calcination temperature of 100℃. When  $\text{CaMnO}_3$  is used as the catalyst at molar ratio of urea to 1, 2-propylene of 1:4, the reaction temperature of 170℃, reaction time of 2 h and catalyst amount of 0.42% (based on the mass of urea), the yield rate of PC is 91.1%.

**Keywords:** perovskite; urea; 1,2-propylene glycol; propylene carbonate; synthesis

碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)是环状碳酸酯的一种,它是一种高极性的环保型有机溶剂和化工原料。作为一种有机溶剂可用作生产聚丙烯腈纤维的加工助剂,分离二氧化碳和硫化氢

的吸收剂以及在锂离子电池中作为电解质组分<sup>[1-3]</sup>;而作为一种化工原料,PC常被用于药物、聚合物中间体等的合成,如与甲醇进行酯交换反应生成碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)<sup>[3-4]</sup>。目前,工

收稿日期:2020-01-03

基金项目:国家自然科学基金(21276201)

作者简介:李宇昊,硕士研究生。E-mail:506988011@qq.com

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

引文格式:李宇昊,杜治平.碳酸丙烯酯的 $\text{CaMnO}_3$ 催化尿素醇解合成[J].武汉工程大学学报,2020,42(3):258-263.

业上用环氧丙烷与CO<sub>2</sub>加压合成法合成PC,该方法环氧丙烷的转化率以及生成PC的选择性较高,但该方法需要在高压环境下进行<sup>[5]</sup>。而相较于该方法,尿素醇解法具有原料廉价易得、原子利用率高、反应条件温和、副产物可回收、操作安全等优点<sup>[6]</sup>。目前,用于尿素醇解合成PC反应的催化体系主要有:有机锡类<sup>[7-9]</sup>、金属及其氧化物<sup>[10-12]</sup>和负载型催化剂。

Li等<sup>[13]</sup>使用ZnO、CaO、MgO等金属氧化物作催化剂合成PC,发现Ca、Mg等碱金属氧化物对尿素醇解反应有着极佳的催化活性,其中CaO收率达84.5%,MgO收率为98.9%;Du等<sup>[14-15]</sup>对负载型二氧化锰催化剂对尿素醇解反应的催化性能进行研究,发现MnO<sub>2</sub>对该反应有着较好的催化活性,PC收率为83.9%;Wu等<sup>[10]</sup>对不同金属氧化物和混合金属氧化物在尿素醇解反应中的活性进行了探究,发现混合金属氧化物比金属氧化物拥有更好的醇解性能;Liu等<sup>[16]</sup>制备了一系列不同含ZnO和CaO量的Zn-Ca-Al混合氧化物用作催化尿素醇解反应,发现在最佳条件下PC收率为90.8%。而钙钛矿型材料具有晶体结构多变、金属离子的选择性较多、结构稳定,不易流失的特性。理想的钙钛矿型氧化物(ABO<sub>3</sub>),其A位离子一般为碱土或稀土元素,如Ca、Sr、Ba、Mg等,B位离子通常为半径较小的金属离子,如Mn、Ti等<sup>[17-20]</sup>,恰好能将在尿素醇解反应中拥有较好活性的金属元素融合于同一化合物中,故选择其作为研究对象,采用溶胶凝胶法<sup>[21-22]</sup>制备了一系列的AMnO<sub>3</sub>(A=Ca、Mg、Sr、Ba)钙钛矿催化剂,考察了它们在尿素醇解合成碳酸丙烯酯反应中的活性,结合多种表征探究了影响其催化活性的主要因素,并以CaMnO<sub>3</sub>为催化剂对尿素醇解的反应条件进行了优化。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

尿素、1,2-丙二醇、硝酸钙、硝酸镧、硝酸铈、硝酸钡、硝酸镁、乙二醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);质量分数50%硝酸锰溶液(分析纯,西陇化工股份有限公司);一水合柠檬酸(分析纯,天津大茂化学试剂厂)。

### 1.2 实验方法

1.2.1 AMnO<sub>3</sub>(A=Ca、Mg、Sr、Ba)催化剂的制备 采用溶胶凝胶法制备锰酸盐催化剂:按化学计量比称取相应硝酸盐溶于适量的去离子水中;待硝酸盐完全溶解加入与总金属离子等量的柠檬酸,同

时匀速滴加等量的乙二醇,磁力搅拌12 h;将得到的溶液65℃旋蒸至粘稠状液体,得到透明溶胶;将溶胶于电炉上加热使其发生自蔓延燃烧得到前驱体粉末,研磨;在高温下焙烧得到催化剂。

1.2.2 催化剂的表征 采用德国BRUKER公司生产的D8 Advance型X射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)检测进行催化剂的物相分析,主要测试参数:工作电压40 kV,电流40 mA,扫描范围为10°~80°(2θ),Cu靶。

采用美国Micromeritics公司ASAP2020型比表面积及孔度分析仪测定催化剂的比表面积及孔结构。

采用美国Micromeritics公司样品表面酸碱度的测试在Auto Chem2920型化学吸附仪上进行,采用U型石英反应管,催化剂装填量为50 mg,在He气流中以10℃/min的速率升温至300℃,并保持1 h,对催化剂表面进行吹扫处理,然后在He气流吹扫下冷却至室温,对催化剂进行CO<sub>2</sub>吸附直至饱和,最后在He气流下,以10℃/min的速率升温至900℃,CO<sub>2</sub>脱附量采用TCD检测。

1.2.3 催化剂的活性评价 在100 mL三口烧瓶中分别加入催化剂、尿素以及1,2-丙二醇,在氮气保护下,磁力搅拌升温至预定温度,回流反应;反应期间不断通入氮气以带走反应过程中生成的NH<sub>3</sub>。反应停止后,冷却过滤分离,在日本Shimadzu公司GC-2014气相色谱上对滤液进行定量分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 锰酸盐的筛选

由图1(a)给出的XRD图谱分析可知,所制得的催化剂分别为正交晶相CaMnO<sub>3</sub>(JCPDS: 50-1746)、六方晶相的BaMnO<sub>3</sub>(JCPDS: 71-1595)以及六方晶相的SrMnO<sub>3</sub>(JCPDS: 72-0197)且均为纯相的钙钛矿结构,而面心立方的MgMnO<sub>3</sub>(JCPDS: 19-0773)为铁钛矿结构且含有大量立方晶MgO(JCPDS: 75-1525)杂质。四种催化剂在合成PC反应中的催化性能,结果列于图1(b)。由图1(b)可见,MgMnO<sub>3</sub>催化活性最高,PC的收率为82.3%;CaMnO<sub>3</sub>的催化活性次之,PC的收率为80.6%;由图1(a)的XRD图可知MgMnO<sub>3</sub>中含有大量的MgO杂质,而MgO已被证实对尿素醇解反应有着相当高的催化活性,故MgMnO<sub>3</sub>的活性数据并不能反应其真实的催化活性。

研究表明催化剂表面的碱性强弱是影响尿素醇解合成PC的重要因素之一,而由于MgMnO<sub>3</sub>中

含有大量杂质且为铁钛矿结构,故仅对  $\text{CaMnO}_3$ 、 $\text{BaMnO}_3$ 、 $\text{SrMnO}_3$  三种催化剂进行了  $\text{CO}_2$ -TPD 分析,结果见图 1(c)。由图 1(c)可以看出,  $\text{CaMnO}_3$ 、 $\text{BaMnO}_3$ 、 $\text{SrMnO}_3$  的脱附峰分别位于 310、672 和 804  $^{\circ}\text{C}$ 。与另外两种催化剂相比  $\text{CaMnO}_3$  上  $\text{CO}_2$  脱附峰出峰温度最高,说明  $\text{CaMnO}_3$  碱中心的碱性最强,并且脱附峰峰面积最大,说明其碱性中心数量也是最多,因此其催化活性更高,PC 收率为 80.6%,故选择  $\text{CaMnO}_3$  催化剂作为研究对象并对其进行工艺优化。

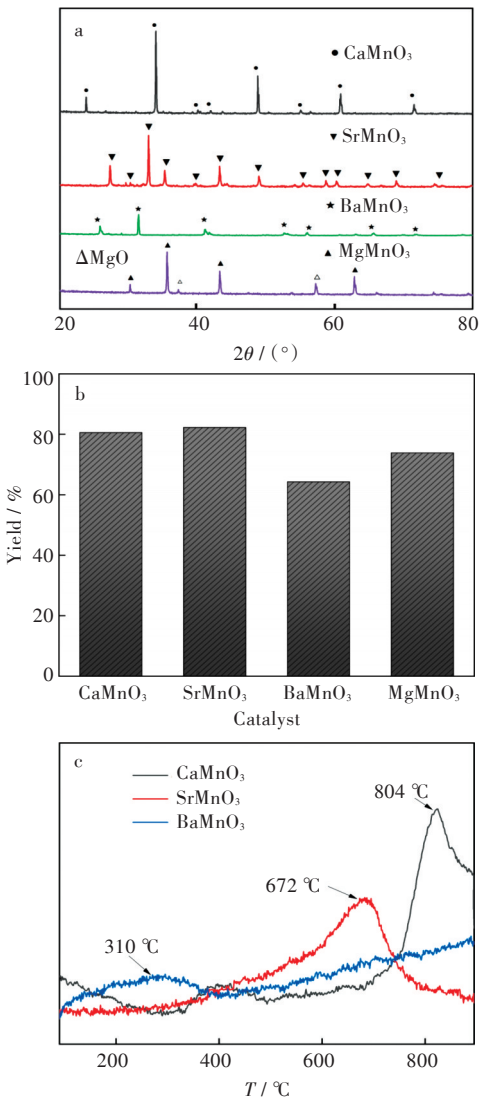


图 1 制备的催化剂: (a) XRD 图, (b) 催化性能, (c)  $\text{CO}_2$ -TPD 图

Fig. 1 Prepared catalysts : (a) XRD patterns, (b) catalytic performances , (c)  $\text{CO}_2$ -TPD profiles

2.2 影响尿素醇解合成 PC 的因素

2.2.1 焙烧温度对催化剂的影响 不同温度下焙烧所得  $\text{CaMnO}_3$  的 XRD 表征,结果由图 2(a)所示。当焙烧温度为 900  $^{\circ}\text{C}$  时,催化剂的表面出现了正交

晶相的  $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$  (JCPDS: 36-0531) 和立方晶型的  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (JCPDS: 41-1442) 杂相,随着焙烧温度的升高这些杂相逐渐消失,当焙烧温度到达 1 000  $^{\circ}\text{C}$  时已经可以得到纯相的锰酸钙催化剂。由图 2(a)可知,不同温度下焙烧得到的催化剂的衍射峰峰型基本一致,在  $2\theta=33.9^{\circ}$ 、 $48.8^{\circ}$ 、 $60.8^{\circ}$  处为  $\text{CaMnO}_3$  三强峰。而随着焙烧温度的升高,  $\text{CaMnO}_3$  的衍射峰强度逐渐增强,当焙烧温度到达 1 100  $^{\circ}\text{C}$  时晶体的衍射峰强度达到最强,而随着温度继续升高晶体的衍射峰峰强又开始逐渐降低。说明当焙烧温度达到 1 100  $^{\circ}\text{C}$  时  $\text{CaMnO}_3$  的结晶度最好,而且晶格结构趋于完美。表 1 为不同温度下焙烧制得的  $\text{CaMnO}_3$  的晶胞参数,由下表数据可以看出,制得的  $\text{CaMnO}_3$  均为正交晶系,空间群为  $\text{pnma}$ 。并且随着焙烧温度的升高,晶胞体积逐渐减小,结晶程度逐渐变好,当焙烧时间为 5 h 时,晶胞体积最小,进一步说明了该条件下制备的  $\text{CaMnO}_3$  结晶程度最好。其结晶程度与催化剂的活性变化趋势一致,由此推断  $\text{CaMnO}_3$  的结晶程度对其在尿素醇解反应中的活性有一定的影响。

表 1 不同焙烧温度制得的  $\text{CaMnO}_3$  的晶胞参数  
Tab. 1 Effect of different calcination temperatures on cell parameters of  $\text{CaMnO}_3$

焙烧温度 / $^{\circ}\text{C}$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / \text{nm}$	$V / \text{nm}^3$	空间群
900	0.528 51	0.746 95	0.528 56	0.208 660 8	pnma
1 000	0.528 53	0.746 97	0.526 67	0.207 929 4	pnma
1 100	0.528 19	0.743 47	0.526 58	0.206 784 5	pnma
1 150	0.528 15	0.746 84	0.525 73	0.207 370 8	pnma
1 200	0.529 19	0.745 77	0.526 81	0.207 911 3	pnma

表 2 焙烧温度对  $\text{CaMnO}_3$  催化剂催化活性的影响  
Tab. 2 Effect of calcination temperatures on catalytic performance of  $\text{CaMnO}_3$

焙烧温度 / $^{\circ}\text{C}$	收率 / %	碱量 / (mmol/g)
900	70.7	6.25
1 000	80.9	6.42
1 100	91.1	6.92
1 150	70.4	6.41
1 200	66.5	6.36

在不同温度下焙烧所得  $\text{CaMnO}_3$  的  $\text{CO}_2$ -TPD 和催化性能分别见图 2(b)和表 2。由图 2(b)可见,随着焙烧温度的升高  $\text{CaMnO}_3$  的  $\text{CO}_2$  脱附峰位置几乎没有变化,均在 785  $^{\circ}\text{C}$  附近出现了强碱性脱附峰,这说明焙烧温度的变化对催化剂表面碱性强弱并无明显影响;而通过对峰面积积分计算可得

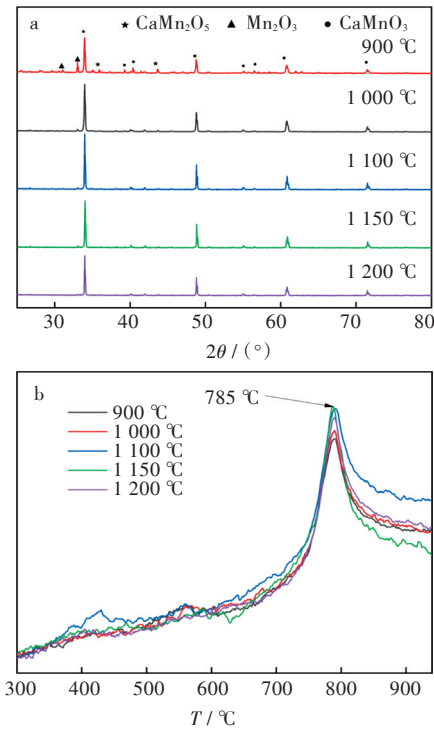


图2 不同焙烧温度制备的CaMnO<sub>3</sub>:  
(a) XRD图, (b) CO<sub>2</sub>-TPD图

Fig.2 CaMnO<sub>3</sub> at different calcination temperatures:  
(a)XRD patterns , (b) CO<sub>2</sub>-TPD profiles

出其碱量(见表1)分别为6.25、6.42、6.92、6.41、6.36 mmol/g,其中1 100 °C下焙烧得到的CaMnO<sub>3</sub>碱量最高。如表1所示,PC的收率呈现先增加后降低的趋势,其中在1 100 °C下焙烧得到的催化剂活性最高,PC收率为91.1%。结合其CO<sub>2</sub>-TPD表征说明CaMnO<sub>3</sub>的活性随着碱量的增加而提高。因此1 100 °C为最佳的焙烧温度。

**2.2.2 焙烧时间对催化剂的影响** 在1 100 °C下焙烧不同时间所得CaMnO<sub>3</sub>的XRD表征和晶胞参数如图3a和表3,在2θ=23.8°、33.9°、40.1°、41.9°、48.8°、55.0°、60.8°、71.5°和81.6°处均为CaMnO<sub>3</sub>的衍射峰,焙烧不同时间所得的CaMnO<sub>3</sub>的衍射峰峰型与出峰位置基本一致,表明在1 100 °C下焙烧不同时间所制得的催化剂均为纯相的CaMnO<sub>3</sub>。从图3(a)中可知随着焙烧时间的延长,CaMnO<sub>3</sub>的衍射峰逐渐增强,当焙烧时间到达5 h时晶体的衍射峰强度达到最强,结合表3所示晶胞参数发现在1 100 °C下焙烧5 h所制得样品晶胞体积是最小的,说明在该条件下得到的CaMnO<sub>3</sub>结晶度最好。

在1 100 °C下焙烧不同时间所得CaMnO<sub>3</sub>的CO<sub>2</sub>-TPD图和催化性能分别见图3(b)和表4。如表4所示,随着焙烧时间的延长催化剂的催化活性逐渐提高,当焙烧时间达到5 h时得到的催化剂活性最高,PC的收率为91.1%。当继续延长焙烧时

表3 不同焙烧时间制得的CaMnO<sub>3</sub>的晶胞参数  
Tab.3 Effect of different calcination times on cell parameters of CaMnO<sub>3</sub>

焙烧时间 / h	a / nm	b / nm	c / nm	V / nm <sup>3</sup>	空间群
4	0.528 50	0.746 67	0.528 58	0.208 592 8	pnma
4.5	0.528 59	0.743 77	0.528 76	0.207 882 6	pnma
5	0.528 19	0.743 47	0.526 58	0.206 784 5	pnma
5.5	0.528 20	0.745 61	0.527 15	0.207 611 3	pnma
6	0.528 59	0.743 77	0.528 76	0.207 882 6	pnma

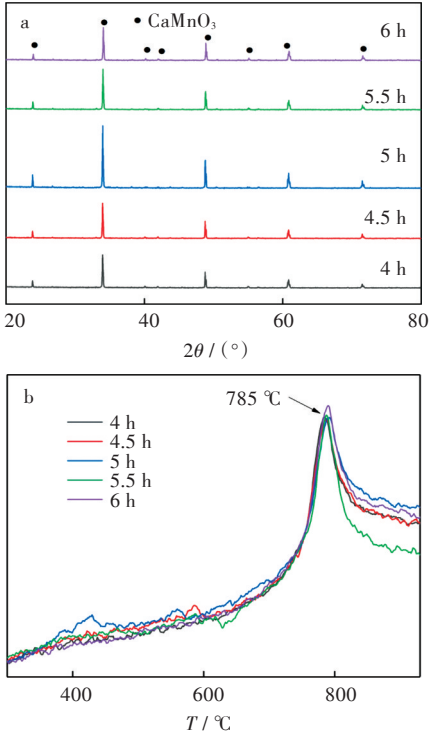


图3 不同焙烧时间制备的CaMnO<sub>3</sub>:  
(a) XRD图, (b) CO<sub>2</sub>-TPD图

Fig. 3 Prepared CaMnO<sub>3</sub> for different calcination times:  
(a)XRD patterns, (b) CO<sub>2</sub>-TPD profiles

表4 焙烧时间对CaMnO<sub>3</sub>催化剂催化活性的影响  
Tab.4 Effect of calcination times on catalytic performance of CaMnO<sub>3</sub>

焙烧时间 / h	收率 / %	碱量 / (mmol/g)
4	72.4	6.32
4.5	74.9	6.36
5	91.1	6.92
5.5	86.6	6.64
6	83.1	6.46

间时,催化剂的活性开始慢慢降低。对比CO<sub>2</sub>-TPD图,不同温度下焙烧所得CaMnO<sub>3</sub>均在785 °C附近出现CO<sub>2</sub>脱附峰,说明焙烧条件仅对CaMnO<sub>3</sub>表面碱中心的数量有一定的影响而对其碱性强弱无明显影响。



2.3 CaMnO<sub>3</sub>催化尿素醇解合成PC的工艺优化

2.3.1 反应温度 张艳<sup>[23]</sup>对不同温度下尿素醇解反应的热力学数据进行了计算,发现随着反应温度的升高,反应的平衡常数也随之升高,故反应温度的上升有利于尿素醇解反应的进行。而由于在过高的温度下尿素易发生分解和缩聚反应,因此选择在150℃到190℃之间考察温度对尿素醇解反应的影响[反应条件: $n(\text{PG}):n(\text{Urea})=4:1$ ,催化剂质量分数为0.42%(质量分数以尿素计), $t=2\text{ h}$ ]。从图4a可以看出,在150℃至170℃之间,随着反应温度的升高,反应速率增大,PC的收率不断增加,并在170℃达到91.1%。继续升高温度,尿素剧烈分解并发生缩聚反应导致PC收率逐渐降低。故最佳的反应温度为170℃。

2.3.2 反应时间 在 $n(\text{PG}):n(\text{Urea})=4:1$ , $T=170\text{℃}$ ,催化剂用量为0.42%的反应条件下考察了反应时间对尿素醇解反应的影响。从图4(b)可知,当反应时间为1 h时,由于尿素分解生成的异氰酸与PG反应形成大量的中间产物羟丙基氨基甲酸酯(hydroxypropyl carbamate, HPC),此时PC的收率仅为60.2%,而随着反应时间的延长中间产物HPC分子内脱氨形成PC的反应速度加快,PC的收率开始快速提高,当反应时间达到2 h时,PC收率达到最高值91.1%;而随着反应时间继续增长,PC开始发生开环聚合反应,导致其收率逐渐下降。故尿素醇解合成PC的适宜反应时间为2 h。

2.3.3 原料配比 在反应条件: $T=170\text{℃}$ , $t=2\text{ h}$ ,催化剂用量为0.42%的条件下考察了原料比对尿素醇解反应的影响。由图4(c)可知,当原料配比为1:2时PC的收率为76.3%,随着PG的投料比例变大,PC的收率逐渐提高,当原料配比为1:5时PC的收率最高为91.4%,但相较于原料配比为1:4时并无明显提升。这是由于当尿素用量过高时,其与PG不能充分接触而在反应温度条件下尿素剧烈分解,导致PC收率较低。而随着PG的投料进一步增大,PC的收率并无明显变化,因此尿素与1,2-丙二醇的最佳配比为1:4。

2.3.4 催化剂用量 在 $n(\text{PG}):n(\text{Urea})=4:1$ , $T=170\text{℃}$ , $t=2\text{ h}$ 的反应条件下考察CaMnO<sub>3</sub>的用量对尿素醇解反应的影响。图4(d)中可以看出,随着CaMnO<sub>3</sub>用量的增加,PC的收率也逐渐提高,这是因为单位体积内原料的活性中心数量增多,当催化剂用量达到0.85%后时PC收率最高为91.6%,随后PC的收率开始下降,这是由于当催化剂用量过高时会增加PC、PG的聚合以及尿素分解等副反

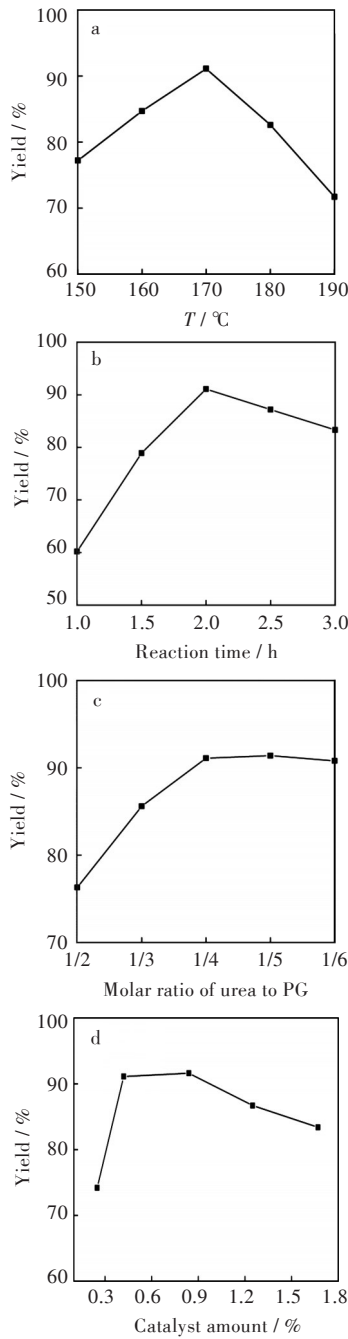


图4 影响尿素醇解反应的因素:(a)反应温度, (b)反应时间,(c)原料配比,(d)催化剂的用量  
Fig. 4 Effect of reaction conditions on urea alcoholysis:  
(a) reaction temperature, (b) reaction time, (c) molar ratio of urea to PG, (d) catalyst amount

应,导致PC的收率降低。但催化剂用量在0.42%提高到0.85%时,PC收率增加不多,故CaMnO<sub>3</sub>用量以质量分数0.4%为宜。

3 结 论

1) 锰基钙钛矿型中CaMnO<sub>3</sub>表面的碱中心碱性强度和碱中心数量均高于BaMnO<sub>3</sub>和SrMnO<sub>3</sub>,催化活性最高。

2)采用溶胶凝胶法,以柠檬酸为络合剂, $n$ (柠檬酸): $n$ (总金属离子)=1:1,在1100℃下焙烧5h得到了表面碱中心数量最多且结晶程度最好的CaMnO<sub>3</sub>催化剂。

3)以CaMnO<sub>3</sub>为催化剂,催化剂用量质量分数为0.42%, $n$ (Urea): $n$ (PG)=1:4,在170℃的温度下反应2h,PC的收率可达91.1%。

参考文献

[1] ADELEYE A I, PATEL D, NIYOGI D, et al. Efficient and Greener synthesis of propylene carbonate from carbon dioxide and propylene oxide [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53 (49) : 18647-18657.

[2] JOHN H C. Reactive applications of cyclic alkylene carbonates [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42 (4) : 663-674.

[3] JIANG H T, ZHANG Q, ZHANG Y, et al. Li-Ion solvation in propylene carbonate electrolytes determined by molecular rotational measurements [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019, 21(20) : 10417-10422.

[4] WANG P X, LIU S M, ZHOU F, et al. Two-step synthesis of dimethyl carbonate from urea, ethylene glycol and methanol using acid-base bifunctional zinc-yttrium oxides [J]. Fuel Processing Technology, 2014, 126 : 359-365.

[5] WANG X, LIU M S, YANG L, et al. Synthesis of Zn modified carbon nitrides heterogeneous catalyst for the cycloaddition of CO<sub>2</sub> to epoxides [J]. Chemistry Select, 2018, 3 (15) : 4101-4109.

[6] LI Q B, ZHANG W, ZHAO N, et al. Synthesis of cyclic carbonates from urea and diols over metal oxides [J]. Catalysis Today, 2006, 115 (1/2/3/4) : 111-116.

[7] WEI Y S, GEORGE P. Process for preparing alkylene carbonates:US, 5003084[P]. 1991-3-26.

[8] 吕妍, 谢庆兰. 有机锡氧簇合物在有机合成中的催化作用[J]. 合成化学, 2001 (6) : 3-8.

[9] 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 (1) : 80-83.

[10] 向春鹏, 李宇昊, 杜志平. La修饰的羟基磷灰石催化尿素醇解合成碳酸丙烯酯[J]. 化工学报, 2019, 41 (2) : 109-114.

[11] AN H L, MA Y H, ZHAO X Q, et al. Preparation of

Zn-Al oxide catalyst and its catalytic performance in propylene carbonate synthesis from urea and propylene glycol on a fixed-bed reactor [J]. Catalysis Today, 2015, 264:136-143.

[12] BIN Z, XIAO Y C, CONG Y L, et al. Synthesis of propylene carbonate from urea and 1, 2-propylene glycol over magnetic magnesium oxide catalysts [J]. Modern Chemical Industry, 2017, 37 (7) : 91-95.

[13] 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: Chemistry, 2007, 270 (1/2) : 44-49.

[14] 杜治平, 熊剑, 周彬, 等. MnO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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):40-44.

[15] 杜治平, 林志坤, 陈方胜, 等. NaOH改性MnO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化尿素醇解合成碳酸丙烯[J]. 化工学报, 2014, 65(11):4333-4339.

[16] LIU S, SUN S, TIAN X, et al. Zn-Ca-Al mixed oxide as efficient catalyst for synthesis of propylene carbonate from urea and 1, 2-propylene glycol [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017, 25 (5) : 609-616.

[17] CHAMBERLAND B L, SLEIGHT A W, WEIHER J F. Preparation and characterization of BaMnO<sub>3</sub> and SrMnO<sub>3</sub> polytypes [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1970, 1 (3/4) : 506-511.

[18] MELO M E M, NUNES M R, SANTOS A C D. Effects of synthesis method on stoichiometry, structure and electrical conductivity of CaMnO<sub>3-δ</sub> [J]. International Journal of Inorganic Materials, 2001, 3 (7) : 915-921.

[19] WANG Y, YU S, FAN H J, et al. High temperature thermoelectric response of electron-doped CaMnO<sub>3</sub> [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21 (19) : 4653-4660.

[20] KUMAR A, KUMAR S, KRISHNAN V. Perovskite-based materials for photocatalytic environmental remediation [M]. Nanophotocatalysis and Environmental Applications, 2019, 29:139-165.

[21] 李璐. CaMnO<sub>3</sub>的制备及其表征[D]. 吉林: 吉林大学, 2012.

[22] 朱家昌. 钙钛矿型CaMnO<sub>3</sub>的制备及热电性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.

[23] 张艳. 尿素与1,2-丙二醇催化合成碳酸丙烯酯反应研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2004.