

文章编号:1671-6833(2012)06-0092-04

无溶剂法合成碳酸环己烯酯的研究

章亚东¹, 韩长凯¹, 崔 科^{1,2}

(1 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2 河南理工大学 物理化学学院, 河南 焦作 454000)

摘 要: 在大孔聚苯乙烯-二乙烯苯交联树脂(PS)上接枝金属卤化物做为催化剂,以二氧化碳和环氧环己烷为原料及季铵盐为助催化剂,在无溶剂条件下合成了碳酸环己烯酯,考察了催化剂用量和反应压力、温度、反应时间、搅拌速度对反应的影响。结果显示:在以季铵盐为助催化剂、温度为120℃、初始压力为4.5 MPa、转速为300 r/min的条件下反应6 h,碳酸环己烯酯的产率达96%以上,催化剂使用5次产物产率没有明显变化,得出PS接枝金属卤化物催化剂具有良好的催化活性。

关键词: 二氧化碳;环氧环己烷;碳酸环己烯酯;大孔聚苯乙烯-二乙烯苯交联树脂

中图分类号: TQ013.1;O645.12 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2012.06.022

0 引言

环状碳酸酯是重要的工业原料,可用作电池电解液、极性溶剂和化工中间体等^[1]。环状碳酸酯中,研究较多的是碳酸丙烯酯和碳酸乙烯酯,而专门利用环氧环己烷(CHO)合成碳酸环己烯酯(CHC)的研究较少。环氧化物和二氧化碳加成生成环状碳酸酯的反应为体积减小和放热的反应,在高压和低温的条件下有利于反应的进行。因此催化剂的选择是否适当是反应能否顺利进行的关键,国内外对此进行了大量的研究。目前文献报道的通过二氧化碳和环氧化物的环加成反应合成环状碳酸酯的催化剂主要有:季磷盐或季铵盐、功能化聚合物、碱金属卤化物、离子液体、离子交换树脂、金属氧化物、席夫碱类及过渡金属配合物等^[2-8]。但是上述催化体系存在有不少问题,如催化剂合成困难、催化剂活性低、使用了毒性比较强的有机溶剂、产物与催化剂分离困难等。因此,开发反应条件温和及无溶剂条件下的催化体系仍是研究二氧化碳环加成反应的核心。

碳酸环己烯酯具有双环结构,具有良好的油溶性,亦具有优良的活性。原料环氧环己烷是环己烯的重要衍生产品,其不仅具有三元氧环结构且在常温常压下呈液态,是一种极性较强的溶剂,对二氧化碳的溶解及自身的开环亦有促进性。

笔者根据环氧环己烷分子结构的特点,以氯甲基化大孔聚苯乙烯-二乙烯苯交联树脂(PS)接枝金属卤化物为催化剂,选用季铵盐为助催化剂,在无溶剂条件下以较高的产率合成出目标产物碳酸环己烯酯,并通过正交和单因素实验对碳酸环己烯酯的工艺进行了优化,确定了影响产物产率的主要因素并筛选出最佳工艺条件,为碳酸环己烯酯的放大和工业生产提供了基础材料。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

GSH-L型高压釜,威海嘉毅化工机械有限公司;GC-9800气相色谱仪,上海科创色谱仪器有限公司;IRIS Advantage型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES),美国TJA公司;FT-IR红外光谱仪,上海市实验仪器厂;AVII-400型核磁共振仪,德国Bruker公司;气质联用仪,岛津GC-MS-QP2010;二氧化碳气体(工业品,质量分数99.5%),郑州市科益工业气体有限公司;氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯交联树脂,鹤壁市嘉新技术有限公司;环氧环己烷(工业品,质量分数为97%),岳阳昌德化工实业有限公司。

1.2 实验步骤及产物分析

在100 mL高压反应釜中,加入20 g环氧环己烷(CHO),加入0.03 g的催化剂(固载催化剂,

收稿日期:2012-06-10;修订日期:2012-07-20

基金项目:河南省科技创新杰出人才计划资助项目(2010HASTIT037)

作者简介:章亚东(1965-),男,河南正阳人,郑州大学教授,博士,博士生导师,主要从事药物制剂、精细有机合成、绿色催化及绿色工艺研究,E-mail:zhangyadong@zzu.edu.cn.

金属含量 2 mmol/g),季铵盐 1 mmol,密封反应釜后在室温下用二氧化碳置换釜内气体 3 次,然后通入二氧化碳至压力表显示一稳定的压力,按照设定好的转速搅拌并通过控温仪缓慢升温至设定的温度,反应一段时间后,冷却反应釜,排出高压釜内气体,转移出反应液并过滤出催化剂和季铵盐.以丁二酸二甲酯为内标,采用气相色谱仪检测产物的含量.

色谱条件为:色谱柱 SE-54 毛细管柱 (Φ 1 mm \times 30 m);柱箱温度 80 $^{\circ}\text{C}$,气化室温度 280 $^{\circ}\text{C}$,FID 检测器温度 270 $^{\circ}\text{C}$.程序升温:80 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1 min,以 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 270 $^{\circ}\text{C}$,保温 1 min 后降温.

1.3 产品的表征

反应液经减压精馏后进行 FT-IR 和 ^{13}C -NMR、 ^1H NMR 鉴定分析,其数据如下:

红外图谱解析见图 1:在约 2 944 cm^{-1} 、2 869 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 上 C—H 伸缩振动吸收峰;在约 1 796 cm^{-1} 处为 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 的伸缩振动吸收峰;在约 1 034 cm^{-1} 、1 168 cm^{-1} 处为 $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ 的伸缩振动吸收峰.

^{13}C -NMR 谱解析见图 2: δ 155.41 为图中 C_1 的化学位移, δ 75.78 为 C_2 和 C_7 两个碳原子的化学位移, δ 26.71 为 C_3 和 C_6 两个碳原子的化学位移, δ 19.11 为 C_4 和 C_5 两个碳原子的化学位移.

^1H -NMR 谱解析见图 3: δ 4.7 处对应的为 C_2 和 C_7 上的 2 个氢; δ 1.9 处对应的为 C_4 和 C_6 两个碳原子上的 4 个氢; δ 1.4 和 δ 1.6 分别对应的是 C_4 和 C_5 上的 2 个氢.

经气质联用分析可知,反应液中除了碳酸环己烯酯外,还有少量的副产物 1,2-环己二醇,究其原因可能是因为二氧化碳气体中含有少量水分使环氧环己烷水解生成 1,2-环己二醇.

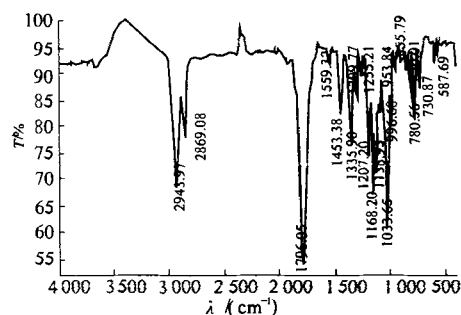


图 1 碳酸环己烯酯红外图谱

Fig. 1 IR of cyclohexene oxide

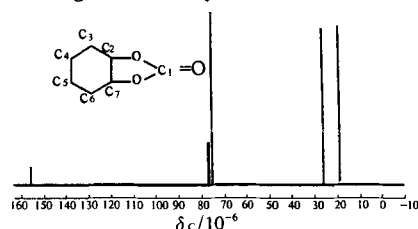


图 2 碳酸环己烯酯 ^{13}C -NMR

Fig. 2 ^{13}C -NMR of cyclohexene oxide

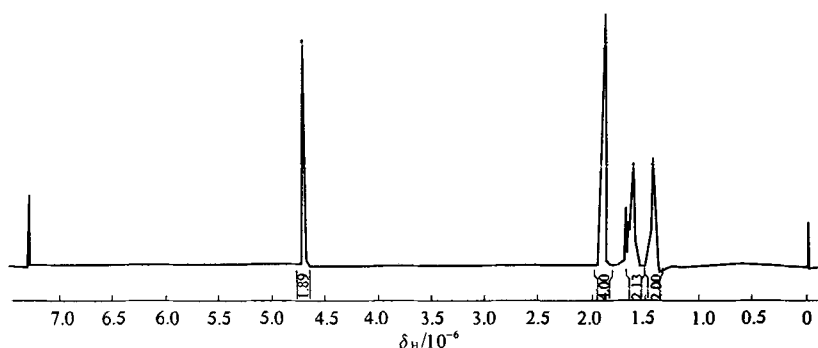


图 3 碳酸环己烯酯 ^1H -NMR 谱图

Fig. 3 ^1H -NMR of Cyclohexene oxide

2 结果与讨论

2.1 正交实验

在正交实验中原料 CHO 的质量为 20 g,催化剂为 0.03 g,季铵盐 1 mmol,对反应时间、反应温度、反应压力和高压釜转速等影响因素进行讨论.正交实验数据见表 1.

(1)各因素与指标的变化规律如下:

随着反应时间的延长 k 值持续上升,因此选

择较佳的反应时间为 6.5 h.

随着反应温度的上升, k 值在 110 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$ 先是上升,在 120 ~ 140 $^{\circ}\text{C}$ 下降,因此较佳的反应温度为 120 $^{\circ}\text{C}$.

随着压力的升高, k 值也随着升高,但是在 3 ~ 4 MPa 的增加值要高于 4 ~ 5 MPa,因此综合各因素选择较佳的反应压力为 4.5 MPa.

随着高压釜转速的升高, k 先是升高,后降低,因此选择较佳的转速为 300 r/min.

表 1 正交 $L_9(3^4)$ 实验Tab. 1 The experiment of Orthogonal test $L_9(3^4)$

	时间 /h	温度 /℃	压力 /MPa	转速/ ($r \cdot \min^{-1}$)	产物 产率/%
1	4	110	3	100	67.89
2	4	120	4	300	91.94
3	4	140	5	500	76.87
4	5	110	4	500	79.16
5	5	120	5	100	88.91
6	5	140	3	300	80.66
7	6.5	110	5	300	96.88
8	6.5	120	3	500	87.30
9	6.5	140	4	100	88.60
K_1	236.70	243.93	235.85	245.40	
K_2	248.73	268.15	259.70	269.48	
K_3	272.78	246.13	262.66	243.33	
k_1	78.90	81.83	78.62	81.80	
k_2	82.91	89.38	86.57	89.83	
k_3	90.93	82.04	87.55	81.11	
R	12.03	8.07	9.93	8.72	

(2) 各因素影响指标的大小顺序: 反应时间 > 反应压力 > 高压釜转速 > 反应温度。

(3) 反应条件的优化确定. 根据正交实验确定较佳的反应条件为: 反应时间为 6.5 h, 反应压力为 4.5 MPa, 高压釜的转速为 300 r/min, 反应温度为 120 ℃. 在此条件下, 碳酸环己烯酯的产率可达 96.1%。

2.2 单因素实验

为了更加详细的考察催化剂用量、反应时间、反应温度、反应压力以及高压釜搅拌速度对反应的影响, 下面又对每个因素进行讨论。

2.2.1 催化剂用量对反应的影响

在 CHO 20 g, 季铵盐 1 mmol, 140 ℃, 4.5 MPa, 300 r/min, 6 h 的条件下考察了催化剂用量对反应产率的影响, 结果见图 4. 由图 4 可见, 随着催化剂用量的增加产率先增加, 但催化剂用量超过 0.03 g 时产物产率反而下降, 故催化剂用量选择 0.03 g 为佳。

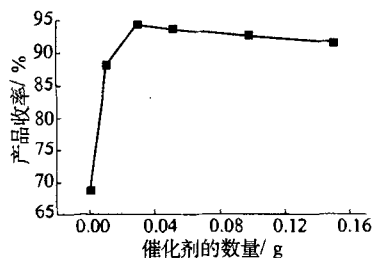


图 4 催化剂用量对反应的影响
Fig. 4 Effect of the amount of catalyst on the reaction

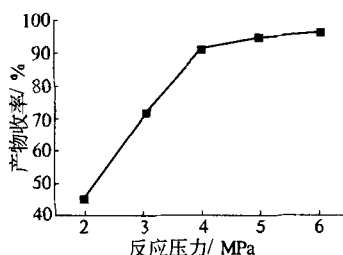


图 5 压力对反应的影响
Fig. 5 Effect of pressure on the reaction

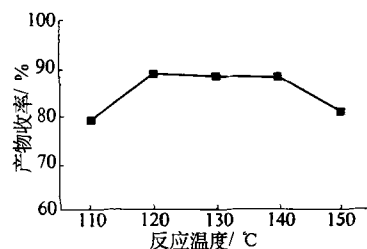


图 6 温度对反应的影响
Fig. 6 Effect of reaction temperature on the reaction

2.2.2 压力因素对反应的影响

在 CHO 20 g, 催化剂 0.03 g, 季铵盐 1.0 mmol, 温度 140 ℃, 转速 300 r/min, 反应时间 6 h 的条件下研究了压力对反应产率的影响, 结果见图 5. 由图 5 可见, 随着压力的升高产物产率增长很快, 当压力超过 4.5 MPa 时产物产率增长缓慢, 压力升高对反应设备要求高, 会导致生产成本增加, 因此反应的压力选在 4.5 MPa。

2.2.3 温度因素对反应的影响

在 CHO 20 g, 催化剂 0.03 g, 季铵盐 1.0 mmol, 4.5 MPa, 300 r/min, 6 h 的条件下研究了反应温度对产率的影响, 见图 6. 由图 6 可见, 随着温度的上升产物的产率也逐渐增高, 但是在超过 120 ℃ 后, 产物的产率不再增加, 超过 150 ℃ 后, 产物的产率反而下降. 因此较佳的反应温度为 120 ℃。

2.2.4 时间因素对反应的影响

在 CHO 20 g, 催化剂 0.03 g, 季铵盐 1.0 mmol, 140 ℃, 4.5 MPa, 300 r/min 的条件下研究了反应时间对产率的影响, 见图 7. 由图 7 可以看出, 在此反应条件下 4 h 后产品产率已接近 90%, 超过 4 h 后产物的产率升高缓慢. 依据节省能源降低成本原则反应时间宜控制在 6 h。

2.2.5 高压釜转速因素对反应的影响

在 CHO 20 g, 催化剂 0.03 g, 季铵盐 1.0 mmol, 140 ℃, 4.5 MPa, 6 h 的条件下研究了高压釜搅拌速度对产率的影响, 见图 8. 由图 8 可知, 随着转速的升高产物产率逐渐升高, 但是超过 300 r/min 后, 产物的产率逐渐降低. 因此高压釜转速设在 300 r/min 时效果较佳。

2.2.6 催化剂的重复性

催化剂能够重复使用的次数是评价催化剂优劣的重要指标. 笔者在 CHO 20 g, 季铵盐 1.0 mmol, 140 ℃, 4.5 MPa, 300 r/min, 5 h 的条件下考察了催化剂重复使用的次数, 实验结果见表 2. 由表 2 可知, 催化剂使用 5 次产物产率没有明显改变, 有一定的重复使用性。

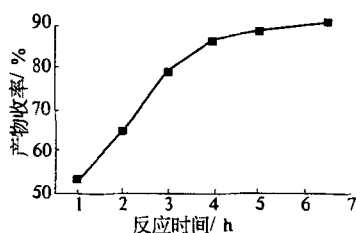


图7 时间对反应的影响

Fig.7 Effect of reaction time on the reaction

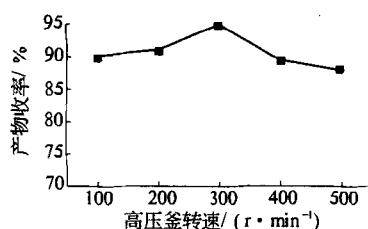


图8 转速对反应的影响

Fig.8 Effect of revolving speed on the reaction

表2 催化剂的重复使用性能

Tab.2 Recovery tests on catalyst in epoxidation %

项目	1	2	3	4	5	6
转化率	93.28	92.35	93.18	91.42	92.12	89.46
产率	89.29	88.21	88.76	88.07	87.94	79.94

3 结论

(1) 以氯球接枝金属卤化物为催化剂,以季铵盐做为助催化剂,在无溶剂的条件下合成了碳酸环己烯酯.其中,在 120 ℃、4.5 MPa、300 r/min 的条件下,反应 6 h,碳酸环己烯酯的产率达 96% 以上,且催化剂连续使用 5 次产物产率降低不明显.

(2) 对合成产物碳酸环己烯酯采用 FT-IR 和 ¹H NMR、¹³C-NMR 进行了结构表征,所示数据与文献报道相符,证实为目的产物.

参考文献:

- [1] CLEMENTS J H. Reactive application of cyclic alkylene carbonates ind eng chem res [J]. 2003,42(4): 663-674.
- [2] 张素玲,宋莹莹.金鸡纳碱季铵盐促进的 CO₂ 与环氧化合物的不对称环加成反应[J].催化学报,2009,30(12):1255-1260.
- [3] 高志文,肖林飞.二氧化碳与环氧化物合成环状碳酸酯的研究进展[J].催化学报,2008,29(9):831-838.
- [4] SIBAOUH A, RYAN P, KIRILL V, et al. Efficient coupling of CO₂ and epoxides with bis(phenoxym-inato) cobalt(III)/Lewis base catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009 (31/32): 87-91.
- [5] 孔德林,蔡飞,何良年.可再生资源二氧化碳为原料合成环状碳酸酯[J].精细化工中间体,2005,35(6):1-6.
- [6] 周喜,张毅,杨先贵.水合碱金属卤化物催化 CO₂ 与环氧化物合成环状碳酸酯[J].催化学报,2010,31(7):765-768.
- [7] DAI Wei-li, CHEN Lang, YIN Shuang-feng, et al. High-efficiency synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ over hydroxyl ionic liquid catalyst grafted onto cross-linked polymer[J]. Catal Lett, 2010, 137(2):74-80.
- [8] LI Zhen-rong, ZHAO Yu-hua, YAN Shi-run, et al. Catalytic synthesis of carbonated soybean oil [J]. Catal Lett, 2008, 123(4):246-251.

Study on the Solvent-Free Method for Synthesizing Cyclohexene Carbonate

ZHANG Ya-dong¹, HAN Chang-kai¹, CUI Ke^{1,2}

(1. School of Chemical and Energy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Physical Chemistry, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Using macroporous polystyrene divinylbenzene cross-linked resin(PS) grafted metal halide as catalyst and using CO₂ with cyclohexene oxide as materials have successfully synthesized cyclohexene carbonates in the condition of quaternary ammonium salt and solvent-free. The factors influencing the reaction were studied, such as dose of catalysts, reaction pressure, reaction temperature, reaction time as well as revolving speed. The results show that the yield of cyclohexene carbonates could reached 96% under the following conditions, using quaternary ammonium salt as co-catalysts, 120 ℃, initial pressure of 4.5 MPa, revolving speed of 300 r/min, 6 h. The activity of the catalyst had not decreased obviously after being used for 5 times, so PS grafted metal halide has good catalytic activity.

Key words: CO₂; cyclohexene oxide; cyclohexene carbonate; macroporous polystyrene divinylbenzene cross-linked resin