

文章编号:1671-6833(2014)04-0061-04

碳酸二甲酯和乙二醇乙醚酯交换合成 碳酸甲基-2-乙氧乙基酯

章亚东, 何书玉, 郝红英, 赵岩岩

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要:以碳酸二甲酯和乙二醇乙醚为原料,在氢氧化钾的催化作用下进行酯交换反应,得到一种清洁含氧燃料添加剂,名为碳酸甲基-2-乙氧乙基酯。采用 IR、¹HNMR、¹³CNMR、折光率等对其结构进行了表征,结果表明所合成物质即为目的物。考察了碳酸二甲酯和乙二醇乙醚的摩尔比、催化剂种类和用量、反应温度及反应时间对反应的影响。得到的最佳反应条件(以 0.05 mol 乙二醇乙醚计)为 $n(\text{碳酸二甲酯}):n(\text{乙二醇乙醚})=4:1$,催化剂氢氧化钾为乙二醇乙醚的 10% (质量分数),反应温度 90 °C ~ 105 °C,持续反应 3 h。在此条件下,重复试验 3 次,所得碳酸甲基-2-乙氧乙基酯的平均收率为 76.78%。

关键词:碳酸甲基-2-乙氧乙基酯;酯交换;碳酸二甲酯;乙二醇乙醚

中图分类号:TQ016 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2014.04.015

0 引言

碳酸甲基-2-乙氧乙基酯 (Carbonic acid, 2ethoxyethyl methyl ester), CAS 号 35466-88-7, 分子式: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$, 无色液体, 常压下沸点为 155 °C ~ 181 °C, 与多种有机溶剂互溶。碳酸甲基-2-乙氧乙基酯是一种很有发展前景的清洁含氧燃料添加剂, 掺烧该添加剂结果表明: 发动机动力性没有明显下降, 且能显著降低碳氮化物和烟雾的排放^[1]。该物质还可用作脱漆剂、脱酯剂 (金属、皮革、织物)、橡胶黏合剂和印刷油墨等^[2], 其作为溶剂添加到现有化学发光组合物中, 能吸收化学发光组合物在发光过程中所释放出来的 CO_2 气体, 降低发光体系的压力^[3], 应用十分广泛。

当前, 柴油作为机动车辆内燃机燃油, 需求量逐年增大, 柴油价格不断飙升。传统柴油是通过石油用蒸馏法提炼制得的, 但石油资源日益枯竭又不可再生, 且环境问题日渐突出。因此, 为满足社会发展对能源的需求, 实现资源的持久利用, 促进资源、环境、社会经济的协调发展, 世界各国都在大力研究和利用新型清洁含氧燃料添加剂^[4]。而碳酸甲基-2-乙氧乙基酯作为一种很有应用前景

的新型清洁含氧燃料添加剂, 目前, 国内很少有关其合成工艺的文献报道^[5], 本课题所做的就是其最佳合成工艺条件的探索, 主要包括催化剂的选择^[6]、原料的配比、催化剂的用量、反应温度的控制、反应时间的长短, 以及产品的检测和表征等。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ZNCL 智能恒温磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限公司; AB204-N 型电子分析天平, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司; SHZ-D III 循环水真空泵, 郑州英峪予华仪器有限公司; GC-9800 气相色谱仪, 上海科创色谱仪器有限公司; NEXUS-470 型傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 仪, 美国 Nicolet 公司; AV II-400 型核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司。WZS-I 阿贝折光仪, 上海仪电物理光学仪器有限公司。

乙二醇乙醚、氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、甲醇钠、丙酮、无水甲醇、无水乙醇, 均为 AR, 天津市风船化学试剂科技有限公司; 碳酸二甲酯、乙二醇乙醚乙酸酯, 浓度均为 99%, 阿拉丁。

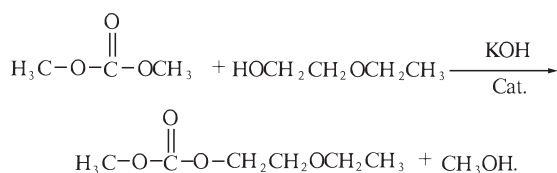
收稿日期: 2014-03-21; 修订日期: 2014-05-14

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2009CB220005); 国家自然科学基金资助项目 (90610001; 20871106)

作者简介: 章亚东 (1965-) 男, 河南驻马店人, 郑州大学教授, 博士, 博士生导师, 主要从事有机合成方面的研究, E-mail: zzuzhangyadong@126.com.

1.2 碳酸甲基-2-乙氧乙基酯的合成

反应方程式如下:



在 50 mL 的干燥三口烧瓶中加入一定量的碳酸二甲酯、乙二醇乙醚和固体氢氧化钾,然后将烧瓶放入加热套中固定,加入磁子、温度计、分流器,分流器接冷凝管,且分流器口放温度计,测出气口蒸气的温度.对三口烧瓶加热搅拌,控制温度和反应时间.待分流器口的温度下降,不再有蒸馏物流出时,停止反应.将反应混合物冷却,抽滤,得反应液,同蒸馏物一块儿称重,取样,用气相色谱进行检测^[7].

1.2.1 分析检测

碳酸二甲酯和乙二醇乙醚酯交换的产物组成及含量的测定通过 GC-9800 气相色谱仪分析.色谱条件^[8]如下.色谱柱:SE-30 毛细管柱(30 m × 0.32 mm);柱箱温度:80 ℃,汽化室温度:250 ℃,FID 检测器温度:250 ℃.程序升温:80 ℃ 保温 2 min,25 ℃ /min 升至 230 ℃,保温 2 min,降至 80 ℃.

用内标法计算反应的收率和转化率.选用乙二醇乙醚乙酸酯为内标,丙酮为溶剂.

1.2.2 产品表征

碳酸二甲酯、乙二醇乙醚酯交换制备的碳酸甲基-2-乙氧乙基酯产品为无色液体.对所合成的目标产品采用核磁共振波谱^[9],如图 1 和图 2 所示红外光谱结构^[10]如图 3 所示进行表征.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), 目的物分子式为 C₆H₁₂O₄, 不饱和度 $U = 1$. 由图 1 可知,全谱有 5 组共振信号,积分曲线从低场到高场的四组峰强度比为 3:2:2:3:2,其加和为 12,与目的物分子式中质子数目相一致; $\delta_{\text{H}} 3.383 \sim \delta_{\text{H}} 3.453$ 处四重峰与 $\delta_{\text{H}} 1.066 \sim \delta_{\text{H}} 1.113$ 处的三重峰从峰形外观及所分配的质子数看,可推知这是一个 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$,且根据 CH₂ 的 δ_{H} 值,可知该 CH₂ 应与氧相连,即有 CH₂CH₃O 的结构单元;从 $\delta_{\text{H}} 3.665$ 处单峰的 3 个质子,可判断这是一个 $-\text{CH}_3$,并且无邻近的氢核; $\delta_{\text{H}} 4.145 \sim \delta_{\text{H}} 4.177$ 处的三重峰与 $\delta_{\text{H}} 3.520 \sim \delta_{\text{H}} 3.453$ 处的三重峰都是 2 个质子,应为 2 个 $-\text{CH}_2-$. 从目的物分子式中扣除上述已知结构单

元,尚余 CO₃. 由于目的物不饱和度为 1,上述所推结构单元又都是饱和的,所以这剩余的 CO₃ 只能是一 OCOO—. 据此可知该化合物的结构式与目的物的结构式一致.

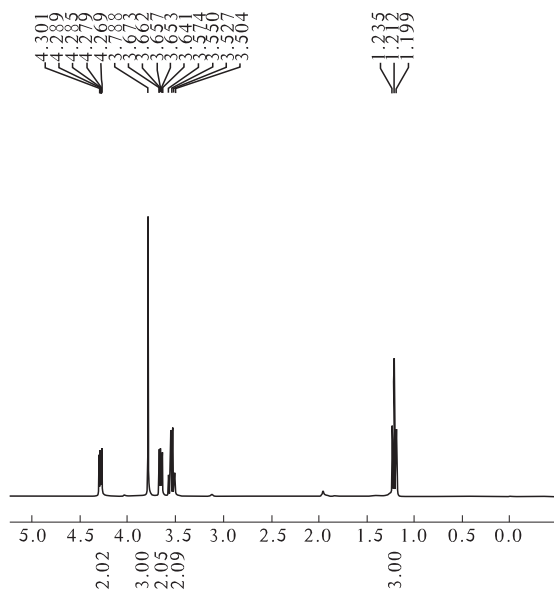


图 1 产品的 ¹H NMR 谱图

Fig. 1 ¹H NMR spectra of the product

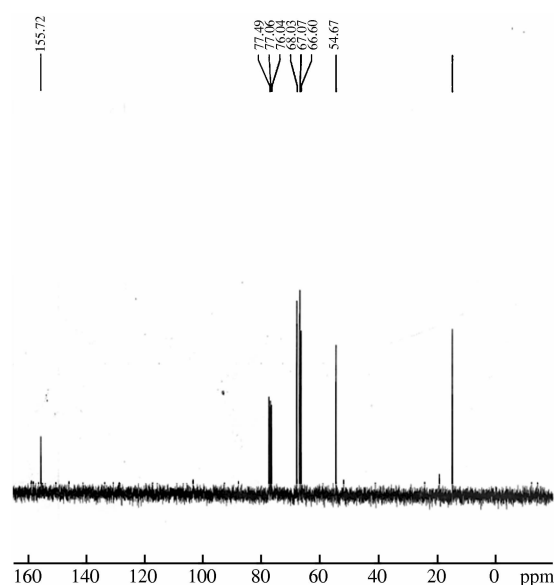


图 2 产品的 ¹³C NMR 谱图

Fig. 2 ¹³C NMR spectra of the product

由图 2 可知, $\delta_{\text{C}} 76.64 \sim \delta_{\text{C}} 77.49$ 为 CDCl₃ 的峰. 所以谱图上的峰数为 6,与目的物分子式中的碳原子数相同. 且从化学位移值可推知 $\delta_{\text{C}} 155.72$, $\delta_{\text{C}} 54.67$ 和 $\delta_{\text{C}} 14.97$ 分别归属于 $-\text{OCOO}-$ 、 $\text{CH}_3\text{O}-$ 和 CH_3- , $\delta_{\text{C}} 66.60 \sim \delta_{\text{C}} 68.03$ 是 3 个 $-\text{CH}_2-$. 推知结果与目的物的分子结构式相符.

图 3 所示,红外光谱涂片为 KBr, IR (neat), ν/cm^{-1} : 2 975. 11, 1 752. 38, 1 447. 04, 1 270. 96 处的峰分别归属于 ν_{CH_3} , $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, $\nu_{\text{CH}_3\text{O}}$ 和 $\nu_{\text{C}\text{OO}}$; 与目的物中的官能团相一致.

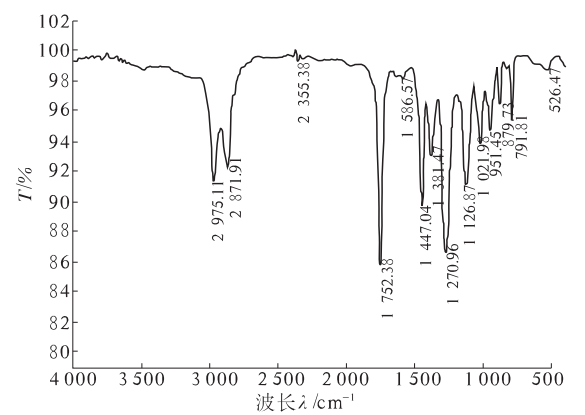


图 3 产品红外光谱图

Fig. 3 The infrared spectra of the product

综上可知,所合成的产品即为目的物碳酸甲基-2-乙氧乙基酯。
同时测得目的物沸点 170 ℃ 左右,并测出了其折光率,为 1.408.

2 结果分析与讨论

2.1 催化剂对反应的影响

2.1.1 催化剂种类对反应的影响

以 0.05 mol 乙二醇乙醚计, n (碳酸二甲酯): n (乙二醇乙醚) 为 4:1, 催化剂用量为 0.6 g, 反应温度控制在 90 ℃ ~ 105 ℃ 内, 持续反应 3 h, 选用不同的催化剂对反应的影响结果如表 1.

表 1 催化剂种类对反应的影响		
Tab.1 The sort of catalyst on the reaction		
催化剂	目的物收率	乙二醇乙醚的转化率
KOH	76.78	94.44
NaOH	61.97	76.26
K ₂ CO ₃	65.46	81.27
CH ₃ ONa	31.55	40.61

由表 1 可以看出甲醇钠催化的效果最差, 催化剂为氢氧化钾、氢氧化钠和碳酸钾时, 乙二醇乙醚的转化率相差不是太大, 但碳酸甲基-2-乙氧乙基酯的收率最好的是氢氧化钾做催化剂, 并且氢氧化钠装瓶时容易粘在烧瓶壁口, 造成催化剂的浪费, 所以, 最适宜的催化剂选为氢氧化钾.

2.1.2 催化剂用量对反应的影响

以 0.05 mol 乙二醇乙醚计, n (碳酸二甲酯): n (乙二醇乙醚) 约为 4:1, 反应温度控制在 90 ℃ ~ 105 ℃ 内, 催化剂选为氢氧化钾, 用量分别为 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 g 和 1.0 g 时, 持续反应 3 h, 对反应的影响结果如图 4.

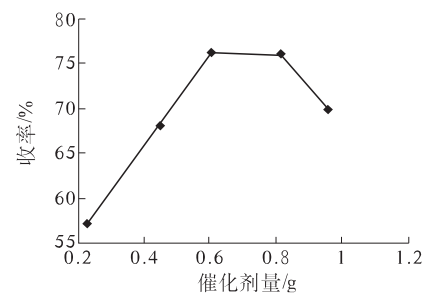


图 4 催化剂用量对反应的影响

Fig. 4 The amount of catalyst on the reaction

由图 4 可以看出, 氢氧化钾的用量约为 0.2, 0.4 g 时, 碳酸甲基-2-乙氧乙基酯的收率相对较低, 氢氧化钾的用量为 0.6, 0.8 g 时, 碳酸甲基-2-乙氧乙基酯的收率较高且相差不大, 从催化效果和经济实惠的角度考虑, 最适宜的催化剂用量约为 0.6 g (质量分数约为乙二醇乙醚的 10%).

2.2 原料比对反应的影响

以 0.05 mol 乙二醇乙醚计, 以氢氧化钾为催化剂, 取 0.6 g, 反应温度控制在 90 ℃ ~ 105 ℃ 内, 原料比 n (碳酸二甲酯): n (乙二醇乙醚) 分别为 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1 时, 持续反应 3 h 的反应结果如图 5.

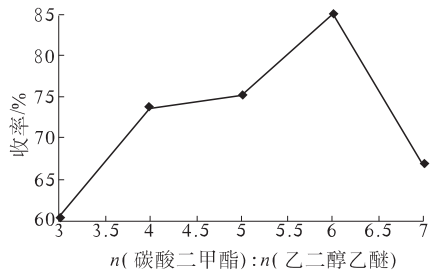


图 5 原料比对反应的影响

Fig. 5 Raw materials ratio's influence on the reaction

由图 5 可以看出: 原料比为 3:1 时, 碳酸甲基-2-乙氧乙基酯的收率比较低; 原料比为 4:1, 5:1 时碳酸甲基-2-乙氧乙基酯的收率相差不大; 原料比为 6:1 时, 碳酸甲基-2-乙氧乙基酯的收率最高; 原料比为 7:1 时, 碳酸甲基-2-乙氧乙基酯

的收率又急剧下降,原因是大量的副产物生成;原料比为 6:1 时,收率高达 92.22%,但碳酸二甲酯比较贵,从节约原料和提高收率各方面综合考虑,适宜的原料配比选为 4:1.

2.3 反应温度对反应的影响

以 0.05 mol 乙二醇乙醚计, $n(\text{碳酸二甲酯}):n(\text{乙二醇乙醚})$ 为 4:1,催化剂氢氧化钾 0.6 g 的条件下,持续反应 3 h,得出不同温度对反应的影响^[11],结果如图 6.

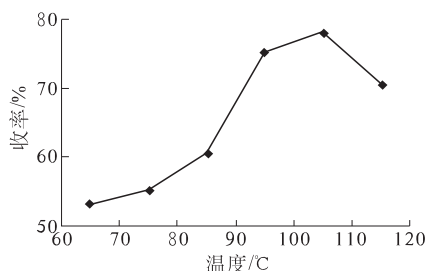


图 6 反应温度对反应的影响

Fig. 6 Effects of reaction temperature on the reaction

由图 6 可知:在一定适宜的温度范围内,碳酸甲基-2-乙氧乙基酯的收率都随温度的升高而增大,当反应温度控制在 90 °C ~ 105 °C 时,收率出现峰值 78.16%. 但温度达到 105 °C 以后,收率有所下降,原因是高温下易有副产物产生. 由此可得出反应的最佳温度应为 90 °C ~ 105 °C.

2.4 反应时间对反应的影响

以 0.05 mol 乙二醇乙醚计, $n(\text{碳酸二甲酯}):n(\text{乙二醇乙醚})$ 为 4:1,催化剂氢氧化钾 0.6 g,反应温度控制在 90 °C ~ 105 °C 的条件下,得出不同反应时间对反应的影响,结果如图 7.

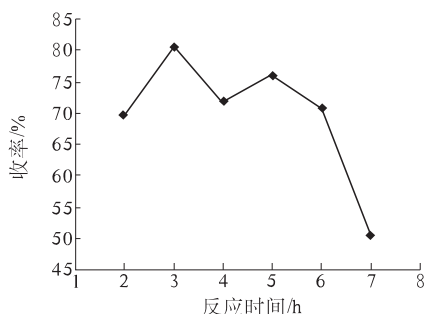


图 7 反应时间对反应的影响

Fig. 7 Effects of reaction time on the reaction

由图 7 可以看出,反应时间为 3 h 时,碳酸甲基-2-乙氧乙基酯的收率最高,反应时间也不是很长,所以,最适宜的反应时间为 3 h.

3 结论

(1)以碳酸二甲酯和乙二醇乙醚为原料,在氢氧化钾的催化作用下,通过酯交换反应合成了碳酸甲基-2-乙氧乙基酯.

(2)对合成产品进行¹H-NMR、¹³CNMR 和红外图谱的表征,与目的物的结构一致,证实所合成产品即为目的物;并测得产品的沸点为 170 °C 左右,折光率为 1.408.

(3)通过单因素实验,获得了合成目的物的适宜条件(以 0.05 mol 乙二醇乙醚计)为 $n(\text{碳酸二甲酯}):n(\text{乙二醇乙醚}) = 4:1$,催化剂氢氧化钾的量为乙二醇乙醚的 10% (质量),反应温度 90 °C ~ 105 °C,持续反应 3 h.

(4)目前该合成反应的目的物收率还不太理想,优化催化剂以进一步提高碳酸甲基-2-乙氧乙基酯的收率是可行的.

参考文献:

- [1] 张婧元,韩延楠. 柴油机添加剂的发展现状及趋势[J]. 柴油机,2012,34(4):53-56.
- [2] XIAO Yang, XIAO Zeng-jun, SUN Yi-qun. Alkyl carbonates for use as industrial solvents in coatings [P]. CN:101096339,2008-1-2.
- [3] GUO He-jun, HUANG Xian-xiang, LIU Sheng-hua, et al. Investigation of a novel oxygenate, methyl-2-ethoxyethyl carbonate, as a clean diesel fuel additive [J]. Division of Fuel Chemistry,2005,50(1):328-330.
- [4] 马静,郭和军,王煊军,等. 柴油机新型含氧燃料研究现状及进展[J]. 能源工程,2010(3):28-31.
- [5] 张怀渊,宋元达. 酯交换反应在制备生物柴油上的应用[J]. 中国工程科学,2010,12(1):23-28.
- [6] 韦玉丹,张树国,李贵生,等. 近十年固体超强碱催化剂的研究进展[J]. 催化学报,2011,32(6):891-898.
- [7] GUO He-jun, HUANG Xian-xiang, LIU Sheng-hua, et al. Exploration on a New Kind of Carbonate as a Clean Diesel Fuel Additive[J]. 内燃机学报,2005(3):53-58.
- [8] 齐美玲. 气相色谱分析及应用[M]. 北京:科学出版社,2012:73-96.
- [9] 秦海林,于德泉. 天然有机化合物核磁共振氢谱集[M]. 北京:化学工业出版社,2011:85-107.
- [10] 陈洁,宋启泽. 有机波谱分析[M]. 北京:北京理工大学出版社,2011:74-91.

(下转第 68 页)