

Д. Г. Милославский, А. Г. Ликумович, Р. А. Ахмедьянова,
К. Е. Буркин, Е. М. Готлиб

ЦИКЛОКАРБОНАТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДИРОВАННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Ключевые слова: циклокарбонаты, эпоксицированные растительные масла, четвертичные аммониевые соли, тетрабутиламмоний бромид.

Установлены оптимальные условия проведения процесса карбонизации эпоксицированного рапсового и соевого масел, ими стали: катализатор – тетрабутиламмоний бромид; концентрация катализатора относительно эпоксидных групп – 3% мол.; давление – 0,6 МПа, температура – 140 °С, при которых достигается конверсия эпоксидных групп 97%.

Keywords: cyclic carbonates, epoxidized vegetable oils, quaternary ammonium salts, tetrabutylammonium bromide.

Optimal conditions of epoxidized rape-seed oil and soy-bean oil carbonization process were investigated, as follows: the tetrabutylammonium bromide was used as catalyst; the concentration of catalyst was 3 % per mole of epoxide groups; pressure and temperature were respectively 0,6 MPa and 140 °C; the amount of epoxide groups conversion of 97% was achieved.

Введение

Циклокарбонаты (ЦК) – класс соединений, в последнее время, привлекающий все большее внимание. В первых работах по их получению датируемых 30-ми годами прошлого века, в качестве сырья рассматривались поликарбонаты, которые подвергались процессу деполимеризации при нагревании в присутствии различных катализаторов [1, 2]. Постепенно исследования в области получения ЦК привели к появлению новых методов их синтеза и к настоящему времени уже ЦК рассматриваются в качестве сырья в процессах получения поликарбонатов, а также различных сополимеров [3].

ЦК, как правило, пятичленные, находят применение в различных областях. Они используются в качестве: пластификаторов; отверждающих агентов; абсорбента CO₂ из природного газа; апротонных «зеленых» растворителей, подходящих для проведения широкой гаммы химических процессов; жидкостей для снятия жира и удаления лака и красок; компонентов для более полного извлечения нефти из обедненных скважин; высокооктановых добавок в бензины [4].

Особенное внимание уделяется быстроразвивающемуся направлению использования ЦК в качестве электролита для литий-ионных батарей [3, 4].

Перспективным является получение на основе ЦК, так называемых, неизоцианатных полиуретанов [5], а также использование их для модификации полимерных композиций на основе эпоксидных смол [6].

Несмотря на широкие возможности практического использования, мировое производство ЦК составляет лишь порядка 0,1 млн. т. в год, что связано со сложностью технологических процессов их синтеза [4, 7]. Причем, в промышленном масштабе преимущественно выпускаются низкомолекулярные ЦК, такие как этиленкарбонат и пропиленкарбонат [3].

Диоксид углерода (ДУ), алифатические или ароматические сложные эфиры карбоновых кислот и производные фосгена – классические источники карбонатных групп при получении ЦК. Но учитывая доступность, цену, а также все большее внимание, уде-

ляемое экологии, наиболее интересным является применение именно ДУ.

Кроме того, в последние десятилетия, особая роль отводится исследованиям, направленным на применение CO₂ в крупнотоннажной химии. Во многом это определяется ростом выбросов ДУ в атмосферу, что считается основной причиной «глобального потепления». Так, потребление ДУ в уже существующих процессах находится на уровне 110 млн. т., что не превышает и 1% его ежегодного выброса в атмосферу [7].

Реакция эпоксидов с ДУ приводит к получению пятичленных ЦК с хорошими выходами [3], при этом в случае с низкомолекулярными субстратами процесс необходимо вести при повышенном давлении. На этом фоне процесс получения ЦК на основе диоксида углерода и таких высококипящих продуктов как эпоксицированные растительные масла (ЭРМ) выглядит более перспективным направлением, особенно с точки зрения экологии и доступности необходимых для синтеза реагентов – возобновляемого сырья.

Основная область применения ЭРМ – стабилизация-пластификация галогенсодержащих полимеров, но в последние годы наблюдается тенденция по поиску новых направлений их использования [8-10].

Несмотря на то, что образование ЦК сильно-экзотермический процесс (для этиленкарбоната $\Delta H_{обр} = -140$ кДж/моль), он протекает лишь в присутствии катализаторов и при повышенном давлении. Среди катализаторов процесса наибольшее распространение получили: кислоты Льюиса, системы на основе комбинации кислот Льюиса и оснований, галогениды металлов различных групп, аммониевые или фосфониевые соли [3].

В данной работе нами был рассмотрен процесс получения ЦК на основе эпоксисоединений и ДУ, катализируемый галогенидами металлов (на примере хлорида кобальта) и четвертичными аммониевыми солями (ЧАС). Примером использования первых служат работы, проводимые в Ярославском государственном техническом университете [11, 12]. В них, на примере оксида бутадиена, предложен

процесс получения ЦК, с выходом до 93%, предполагающий регенерацию используемого катализатора. К недостатку этого процесса стоит отнести использование в качестве растворителя канцерогенного диметилформамида (ДМФА), также играющего роль сокатализатора (комплексообразователя).

Более перспективным является процесс получения ЦК, катализируемый ЧАС – хлоридами или более эффективными бромиды. Эта реакция, как правило, ведется без участия органических растворителей. ЧАС могут использоваться как индивидуально, так и нанесенными на ионообменные смолы [3].

Интересным выглядит развитие направления использования ЧАС – получение каталитического комплекса совмещением ЧАС и алюминий (сален) комплекса, что позволяет осуществлять процесс карбонизации при атмосферном давлении в реакторе проточного типа [13]. Однако сложность получения и высокая стоимость такого катализатора ограничивают его перспективы.

Экспериментальная часть

Для получения циклокарбонатов на основе растительных масел (ЦКРМ) использовали лабораторные образцы эпоксирированного рапсового масла (ЭРапМ) [14] и промышленный образец эпоксирированного соевого масла (ЭСМ), соответствующее ТУ 0253-061-07510508-2001 «Масло растительное эпоксирированное». Характеристики используемых масел представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристика ЭРМ, выступающих в качестве сырья для получения ЦКРМ

Наименование показателей	Значение показателей	
	ЭРапМ	ЭСМ
Доля эпоксиридного кислорода, % мас.	5,8	6,3
Йодное число, г I ₂ /100 г	15,1	1,6
Кислотное число, мг КОН/г	0,6	0,5
Массовая доля летучих веществ, %	0,08	0,1

В работе использовался газообразный диоксид углерода, высший сорт (чистота не менее 99,8%), ГОСТ 8050-85.

Катализ на галогенидах металлов осуществлялся с применением хлорида кобальта (II) гексагидрата (CoCl₂ · 6 H₂O), ГОСТ 4525-77. В роли сокатализатора выступал диметилформамид, ГОСТ 20289-74.

Из четвертичных аммониевых солей в качестве катализаторов были рассмотрены: алкилдиметилбензиламмоний хлориды КАТАМИН Б (с алкилом C₁₀-C₁₈), ТУ 9392-003-48482528-99 и КАТАПАВ 1618 (с алкилом C₁₆-C₁₈), ТУ 2482-003-04706205-2004; триоктилбензиламмоний хлорид (ТОБАХ), ТУ 2482-015-04706205-2008; тетраметиламмония хлорид (ТМАХ), Acros Organics (98+%); тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ) Sigma Aldrich (99%+).

Синтез циклокарбонатов на основе эпоксирированных растительных масел осуществлялся в реакторе-автоклаве с рубашкой, оснащенном механической мешалкой, выполненном из нержавеющей стали

(рабочий объем 150 см³), позволяющем проводить процесс при давлении до 2,0 МПа.

В общем виде схема используемой лабораторной установки представлена на рисунке 1.

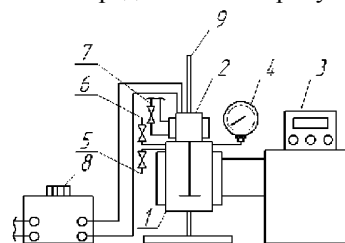


Рис. 1 – Установка для получения циклических карбонатов: 1 – реактор-автоклав; 2 – привод мешалки; 3 – термостат; 4 – манометр; 5 – вентиль подачи диоксида углерода; 6 – вентиль стравливания давления; 7 – вентиль охлаждения двигателя перемешивающего устройства; 8 – лабораторный трансформатор; 9 – штатив

О ходе реакции судили по изменению содержания эпоксиридного кислорода в растительном масле.

Доля эпоксиридного кислорода определялась химическим методом, согласно методике приведенной в работе [15].

Для подтверждения данных химического анализа использовался метод ИК-спектроскопии. Спектры снимались на ИК-Фурье спектрометре ИН-ФРАЛЮМ ФТ-08, в диапазоне 600-4000 см⁻¹.

Результаты и обсуждения

Первая серия экспериментов была посвящена выявлению эффективных катализаторов синтеза ЦКРМ. В качестве объекта карбонизации рассматривали ЭРапМ. Выбор температурного режима процесса (120 °С) обуславливался максимальной рабочей температурой ЧАС, которая, как правило, не превышает 120-140 °С [16].

На рисунке 2 представлен ИК-спектр исходного эпоксирированного рапсового масла и продукта его карбонизации.

О протекании реакции карбонизации свидетельствует снижение интенсивности полос 823 и 845 см⁻¹ ответственных за эпоксиридные группы и появление полос поглощения в области 1800 см⁻¹, которую относят к ЦК-м группам [17].



Рис. 2 – ИК-спектрограммы ЭРапМ (1) и полученного на его основе ЦК (2)

Сравнение степени превращения эпоксидных групп (ЭГ) за равный промежуток времени (8 часов) в синтезах с использованием различных ЧАС, а также каталитического комплекса на основе хлорида кобальта (II) и ДМФА позволило выявить наиболее эффективный катализатор процесса карбонизации ЭРМ (табл. 2).

Таким катализатором является тетрабутиламмоний бромид (используемый нами в дальнейшем), при применении которого конверсия эпоксидных групп в циклокарбонатные за 8 часов достигла 34,5%, при том, что на других использованных катализаторах этот показатель не превысил 10% (табл. 2).

Очевидно, что эффективность использования в данном процессе ЧАС определяется их структурой – это и длина углеводородной цепи алкильных радикалов (при C_1 в случае ТМАХ процесс практически не идет) и природа противоиона (более эффективен бромид).

Таблица 2 – Влияние типа катализатора на процесс карбонизации ЭРапМ

Катализатор	Конверсия эпоксидных групп, %	
	Время реакции, час.	
	2	8
CoCl ₂ +ДМФА*	1,2	3,3
КАТАПАВ 1618	6,0	9,3
ТОБАХ	5,4	9,7
ТМАХ	0,1	0,5
ТБАБ	13,2	34,5

[ЭГ]:[Kat] = 1:0,040, мольн., T = 120 °C. Давление (P) 0,8 МПа, частота вращения мешалки (v) 400 об/мин.

*[CoCl₂]:[ДМФА] = 1:18, мас.

Для процессов получения ЦК на основе низкомолекулярных эпоксидов важным параметром является давление [11]. В связи с чем, было интересно оценить влияние этого фактора и на процесс с участием высококипящих эпоксидов на основе растительных масел. Влияние давления оценивалось в ходе синтезов ЦК на основе ЭРапМ, где в качестве катализатора использовался ТБАБ.

Были проведены синтезы ЦК на основе ЭРапМ в интервале от 0,1 до 1,0 МПа. Время синтеза составляло 8 часов.

В ходе экспериментов было установлено, что образование циклокарбонатных групп возможно и при атмосферном давлении (конверсия ЭГ за 8 часов составила 24,2%), однако лучшие результаты наблюдаются при повышенном давлении (табл. 3).

Таблица 3 – Зависимость степени превращения эпоксидных групп в циклокарбонатные от давления

Время, час.	Конверсия эпоксидных групп, %				
	P, МПа				
	0,1	0,4	0,6	0,8	1,0
2	7,1	26,7	29,9	13,2	13,1
8	24,2	32,9	34,2	34,5	34,7

[ЭГ]:[ТБАБ] = 1:0,040, мольн. T = 120 °C, v = 400 об/мин.

Данные результаты обусловлены, скорее всего, тем, что при повышенном давлении реакционная мас-

са более полно насыщается ДУ, тем самым интенсифицируется процесс образования циклокарбонатных групп.

Таким образом, исходя из полученных данных, оптимальным можно считать давление 0,6 МПа.

Природа растительных масел практически не оказывает влияния на протекание процесса карбонизации. Так, для рапсового и соевого масел (содержащих ЭГ 0,3625 моль/100 г и 0,3938 моль/100 г, соответственно) за 26 часов достигается конверсия эпоксидных групп порядка 90%, а за 38 часов – 97% (рис. 3).

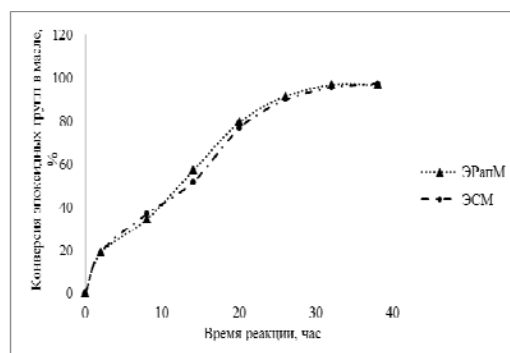


Рис. 3 – Изменение степени превращения эпоксидных групп эпоксирированного рапсового и соевого масел в ходе реакции. [ЭГ]:[ТБАБ] = 1:0,040, мольн. T = 120 °C, P=0,6 МПа, v = 400 об/мин

Влияние концентрации катализатора оценивалось по степени превращения эпоксидных групп в процессе карбонизации ЭРапМ, достигаемой за 8 часов (табл. 4). Так, повышение концентрации ТБАБ с 2% мол. (относительно ЭГ) до 3% приводит к росту степени превращения ЭГ масла с 24,6 до 34,3%. Дальнейшее повышение концентрации катализатора практически не оказывает влияния на степень превращения ЭГ и можно считать соотношение [ЭГ]:[ТБАБ]=1:0,03 оптимальным (табл. 4).

Таблица 4 – Влияние концентрации катализатора на процесс карбонизации ЭРМ

	Мольное соотношение [ЭГ]:[ТБАБ]			
	1:0,02	1:0,03	1:0,04	1:0,05
Степень превращения ЭГ, %	24,6	34,3	34,2	35,1

T = 120 °C, P=0,6 МПа, v = 400 об/мин.

Отмечено, что повышение температуры реакции со 120 до 140 °C при давлении 0,6 МПа позволяет сократить время, необходимое для практически полной конверсии (97%) эпоксидных групп масла с 38 до 30 часов.

Основные физико-химические характеристики ЦК, полученных на основе рапсового и соевого масел, представлены в таблице 5 (конверсия ЭГ масла 97%).

Таблица 5 – Характеристика ЦК, полученных на основе эпоксицированных рапсового и соевого масел

Показатель	Значение показателя	
	ЭРанМ	ЭСМ
Внешний вид	Вязкие темно-коричневые жидкости	
Доля эпоксидного кислорода, % мас.	0,17	0,21
Доля циклокарбонатных групп*, % мас.	26,1	27,9
Массовая доля летучих, % мас.	0,16	0,15

* Расчет осуществлялся исходя из предположения, что селективность по эпоксидным группам составила 100%.

Заключение

Получены циклокарбонаты на основе эпоксицированных рапсового и соевого масел. Наиболее эффективным катализатором является тетрабутиламмоний бромид, оптимальное содержание которого составляет 3% мольных на эпоксидные группы. Оптимизировано давление и температура процесса карбонизации, которые составляют, соответственно, 0,6 МПа и 140 °С. Достигнута максимальная конверсия эпоксидных групп, равная 97%. Определены основные физико-химические характеристики полученных циклокарбонатов.

Литература

1. Hill, J. Many-membered cyclic anhydrides / J. Hill, W. Carothers // J. Am. Chem. Soc. – 1933. – Vol. 55. – PP. 5023-5031.
2. Spanagel, E. Macrocyclic esters / E. Spanagel, W. Carothers // J. Am. Chem. Soc. – 1935. – Vol. 57. – PP. 929-934.
3. Rokicki, G. Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers/ G. Rokicki // Prog. Polym. Sci. – 2000. – Vol. 25. – Issue 2. – PP. 259-342.
4. North, M. Inter- and intramolecular phosphonium salt cocatalysis in cyclic carbonate synthesis catalysed by a bimetallic aluminium(salen) complex / M. North, P. Villuendas, C. Young // Tetrahedron letters. 2012. – Vol. 53. – Issue 22. – PP. 2736-2740.
5. Шаповалов, Л.Д. Неизоцианатные полиуретаны. Синтез и применение/ Л.Д. Шаповалов, О.Л. Фиговский, Б.Б. Кудрявцев// Вопросы химии и химической технологии, 2004. – №1. – С. 231-236.

6. Дебердеев, Т.Р. Описание топологической структуры модифицированных циклокарбонатом эпоксиаминных систем / Т.Р. Дебердеев, Р.М. Гарипов, М.В. Сычева, Н.В. Улитин, А.А. Фомин, В.И. Иржак // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – № 5. – С. 112-118.
7. North, M. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ / M. North, R. Pasquale, C. Young // Green Chem. – 2010. – Vol. 12. – PP. 1514-1539.
8. Crivello, J.V. Epoxidized triglycerides as renewable monomers in photoinitiated cationic polymerization/ J.V. Crivello, R. Narayan// Chem. Mater. – 1992. – Vol. 4. – PP. 692-699
9. Adhvaryu, A. Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants/ A. Adhvaryu, S.Z. Erhan //Industrial Crops and Products. – 2002. – Vol. 15. – PP. 247-254.
10. Милославский, Д.Г. Дезактивация каталитической системы на основе хлорида алюминия в синтезе нефтеполимерных смол эпоксицированными растительными маслами/ Д.Г. Милославский, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович, А.С. Плаксин, А.Ц. Портная // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 18. – С. 254-259.
11. Бобылева, Л.И. Конденсация оксидов олефинов диоксидом углерода в присутствии каталитической системы хлорид металла-диметилформамид / Л.И. Бобылева, С.И. Крюков, Г.В. Ильина // Нефтехимия. – 1996. – т. 36. – №3. – С. 209-213.
12. Бобылева, Л.И. Синтез винилэтиленкарбоната его физические свойства / Л.И. Бобылева, Г.В. Ильина, С.И. Крюков // Журнал прикладной химии. –1996. – т. 69. – вып. 5. – С. 861-863.
13. North, M. Bimetallic aluminium(acen) complexes as catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides / M. North, C. Young // Catal. Sci. Technol. –2011. – Issue 1. – PP. 93-99.
14. Милославский, А.Г. Закономерности эпоксицирования рапсового масла пероксидом водорода в присутствии вольфрамата натрия и четвертичных аммониевых солей / А.Г. Милославский, Д.Г. Милославский, А.И. Ефремов, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – №7. – С. 42-46.
15. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т.2. Методы анализа. – М.: Химия, 1967. – 1023 с.
16. Межфазный катализ. Химия, катализаторы и применение./ Под. ред. Ч.М. Старкса. Пер. с англ./ Под ред. В. И. Бетанели. – М.: Химии, 1991. – 160 с.
17. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство/ Перевод с английского под редакцией А. А. Мальцева. – М.: Мир, 1965. – 216 с.

© Д. Г. Милославский - к.т.н., м.н.с. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, basding@mail.ru; А. Г. Лиакумович – д.т.н., проф. той же кафедры; Р. А. Ахмедьянова – д.т.н., проф. той же кафедры, achra@kstu.ru; К. Е. Буркин - к.т.н., м.н.с. той же кафедры, izopren_russkij@mail.ru; Е. М. Готлиб – д.т.н., проф. той же кафедры, egotlib@yandex.ru.