

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]. Особое 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, уделяемое 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 эпоксидированные 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 сильноэкзотермический 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 диметилформаида (ДМФА), также играющего роль сокатализатора (комплексобразователя). 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 эпоксидированного рапсового масла (ЭРапМ) [14] и промышленный образец эпоксидированного соевого масла (ЭСМ), соответствующее ТУ 0253-061-07510508-2001 «Масло растительное эпоксидированное». Характеристики используемых масел представлены в табл. 1.

Наименование	Показатели	Значение
ЭРМ	Доля эпоксидного кислорода, % мас.	5,8
ЭРМ	Йодное число, г I ₂ /100 г	15,1
ЭСМ	Доля эпоксидного кислорода, % мас.	6,3
ЭСМ	Йодное число, г I ₂ /100 г	1,6
ЭСМ	Кислотное число, мг КОН/г	0,6
ЭСМ	Массовая доля летучих веществ, %	0,5
ЭСМ	Массовая доля летучих веществ, %	0,08
ЭСМ	Массовая доля летучих веществ, %	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 ($CoCl_2 \cdot 6 H_2O$), ГОСТ 4525-77. В роли сокатализатора выступал диметилформаид, 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 эпоксицированных 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 эпоксидного кислорода в растительном масле. Доля эпоксидного 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 ИНФРАЛЮМ 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 оС) обуславливался максимальной рабочей температурой ЧАС, которая, как правило, не превышает 120-140 оС [16]. На рисунке 2 представлен ИК-спектр исходного эпоксицированного рапсового масла и продукта его карбонизации. О протекании реакции карбонизации свидетельствует снижение интенсивности полос 823 и 845 см⁻¹ ответственных за эпоксидные группы и появление полосы 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 С1 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., Т =

120 °С. Давление (P) 0,8 МПа, частота вращения мешалки (ν) 400 об/мин. $*[\text{CoCl}_2]:[\text{ДМФА}] = 1:18$, 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
0,4	0,6	0,8
0,6	0,8	1,0
2	7,1	26,7
7,1	29,9	13,2
13,2	13,1	8
24,2	32,9	24,2
32,9	34,2	34,5
34,2	34,5	34,7

$[\text{ЭГ}]:[\text{ТБАБ}] = 1:0,040$, мольн. $T = 120$ °С, $\nu = 400$ об/мин. Данные результаты обусловлены, скорее всего, тем, что при повышенном давлении реакционная масса 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 эпоксидированного рапсового и соевого масел в ходе реакции. $[\text{ЭГ}]:[\text{ТБАБ}] = 1:0,040$, мольн. $T = 120$ °С, $P=0,6$ МПа, $\nu = 400$ 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 $[\text{ЭГ}]:[\text{ТБАБ}]=1:0,03$ оптимальным (табл. 4). Таблица 4 – Влияние концентрации катализатора на процесс карбонизации ЭРМ

Мольное соотношение $[\text{ЭГ}]:[\text{ТБАБ}]$	Степень превращения ЭГ, %	T = 120 °С, P=0,6 МПа, $\nu = 400$ об/мин
1:0,02	24,6	
1:0,03	34,3	
1:0,04	34,2	
1:0,05	35,1	

Отмечено, что повышение температуры реакции со 120 до 140 оС 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 эпоксидированных рапсового и соевого масел

Показатель	Значение показателя ЭРапМ	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 эпоксидированных 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 оС. Достигнута максимальная конверсия эпоксидных групп, равная 97%. Определены основные физико-химические характеристики полученных циклокарбонатов