

УДК 547-315

## ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНКАРБОНАТА ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЕЙ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И КАРБАМИДА В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ И АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

© 2016 г. А. С. Лядов\*, А. А. Кочубеев, Е. Б. Маркова, С. Н. Хаджиев

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

\*E-mail: lyadov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 10.05.2016 г.

Перспективным способом получения этиленкарбоната является циклоконденсация этиленгликоля и карбамида в присутствии катализатора. В работе изучено каталитическое влияние оксидов и ацетилацетонатов различных металлов на особенности протекания этой реакции. Было показано, что ацетилацетонат кобальта является наиболее эффективным катализатором. Исследовано влияние условий проведения реакции (температура, давление, время контакта и концентрация катализатора) на основные показатели каталитического превращения.

**Ключевые слова:** этиленкарбонат, этиленгликоль, карбамид, оксиды металлов, ацетилацетонаты металлов.

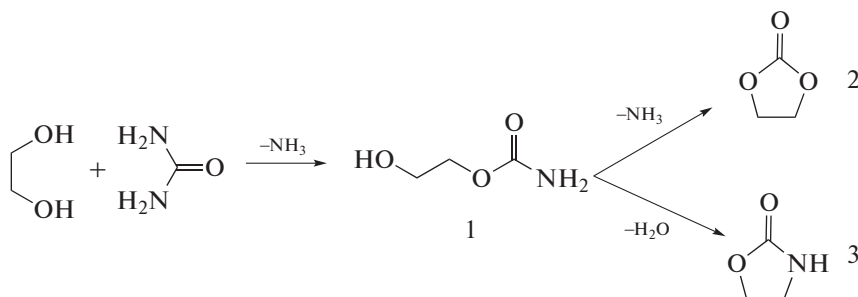
**DOI:** 10.7868/S0028242116060150

Этиленкарбонат (ЭК) – эфир этиленгликоля и угольной кислоты широко применяется в качестве полярного растворителя, так как его молекулярный дипольный момент составляет 4.9D. В жидком состоянии способен растворять многие полимеры, полиэфирные волокна и смолы. Он является хорошим растворителем для полимеров и сополимеров акрилонитрила и используется при производстве полиакрилонитрильного волокна. В виду высокого дипольного момента ЭК также применяют в качестве высокопроницаемого компонента электролитов в литиевых батареях, используют при производстве чернил, красящих веществ, неорганических солей, лубрикантов, добавок к топливу, вспомогательных веществ в текстильной промышленности [1]. ЭК обладает низкой токсичностью и способен к биodeградации.

Первые исследования по синтезу циклических карбонатов проведены в начале 1930-х гг. [2, 3], а первый патент был получен более чем 50 лет назад

[4]. В настоящее время существует несколько способов синтеза циклических карбонатов, в том числе и ЭК: карбоксилирование эпоксидов, окислительное карбоксилирование олефинов, взаимодействие циклических кеталей с CO<sub>2</sub>, взаимодействие CO<sub>2</sub> с диолами, циклоконденсация карбамида и соответствующих диолов, взаимодействие CO<sub>2</sub> или карбамида с глицерином.

Циклоконденсация двухатомных спиртов и карбамида – один из наиболее удобных и экологически безопасных способов получения циклических карбонатов. Схема протекания реакции представлена в работе [5]. На первой стадии происходит взаимодействие этиленгликоля и карбамида с образованием 2-гидроксиэтилкарбомата (1), который подвергается дальнейшей циклизации с образованием целевого продукта ЭК (2) и 2-оксазолидона (3):



**Таблица 1.** Используемые в работе каталитические системы

№	Оксид	Ацетилацетонат
Щелочноземельные элементы		
1	ZnO	Zn(AcAc) <sub>2</sub>
2	MgO	Mg(AcAc) <sub>2</sub>
<i>d</i> -Элементы		
3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe(AcAc) <sub>3</sub>
4	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(AcAc) <sub>3</sub>
5	CoO	Co(AcAc) <sub>2</sub>
Редкоземельные элементы		
6	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La(AcAc) <sub>3</sub>
7	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—
8	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—
Катализаторы на носителе		
9	Силикагель	—
10	H-ЦВМ	—
11	15%Co/силикагель	—
12	15%Co/H-ЦВМ	—

Процесс протекает в мягких условиях в присутствии простых каталитических систем. Очень часто используют катализаторы на основе оксидов различных металлов [6–8]. В работе [9] показана каталитическая активность ацетата цинка, а в [10] – возможность использования хлорида цинка и магния для получения пропиленкарбоната. Таким образом, расширение номенклатуры соединений, используемых в качестве катализаторов для получения циклических карбонатов при взаимодействии мочевины и диолов, а также выявление наиболее эффективных контактов, является актуальной задачей стоящей перед исследователями.

Цель данной работы – изучение синтеза этиленкарбоната по реакции циклоконденсации этиленгликоля и карбамида в присутствии широкого круга оксидов и ацетилацетонатов различных элементов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализаторов реакции циклоконденсации использовали оксиды различных элементов, а также соответствующие ацетилацетонаты. Перечень используемых катализаторов представлен в табл. 1. В работе были использованы коммерчески доступные оксиды. Оксиды перед использованием прокаливали при температуре 300°C в течении 1 ч в токе воздуха. Ацетилацетонаты соответствующих элементов были синтезированы по методике [11]. Для нанесенных катали-

заторов были использованы два носителя: силикагель КСКГ и цеолит H-ЦВМ, содержание кобальта составляло 15 мас. %. Нанесение осуществляли методом двукратной пропитки по влажности. Для этого предварительно высушенный в токе воздуха при температуре 400°C носитель пропитывали водным раствором нитрата кобальта, после чего высушивали на водяной бане и прокаливали в токе воздуха при температуре 450°C для разложения нитрата кобальта и удаления влаги и продуктов разложения.

Реакцию циклоконденсации проводили при пониженном давлении в колбе, снабженной обратным холодильником и внешней рубашкой для нагрева реакционной смеси до требуемой температуры. Пониженное давление в реакционной системе создавали с помощью вакуумного насоса и контролировали ртутным манометром. Перемешивание осуществляли с помощью магнитной мешалки. Во всех экспериментах использовали мольное соотношение карбамид/этиленгликоль = 1/1. Концентрация катализатора в реакционной системе составляла 3 мас. %, давление в системе 50 мм. рт. ст., время реакции 3 ч, температура 140°C, если не указано иное.

Анализ исходных компонентов и продуктов реакции циклоконденсации осуществляли методом ГЖХ на хроматографе “КристалЮкс-4000М”. Использовали капиллярную колонку CP-Wax58 (50 м). Детектор – ПИД, газ-носитель – гелий. Для определения концентрации исходных веществ и продуктов реакции применяли метод внутреннего стандарта; внутренний стандарт – *n*-бутанол.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие этиленгликоля и карбамида протекает и в отсутствие катализатора, но при этом конверсия этиленгликоля не превышает 20%, а этиленкарбонат может быть получен с селективностью 76% (табл. 2). Введение оксидного катализатора приводит к увеличению конверсии этиленгликоля. Так, оксиды щелочноземельных элементов (цинка и магния), показали практически одинаковую активность в реакции получения этиленкарбоната. Следует отметить, что только в присутствии данных оксидов протекает циклоконденсация 2-гидроксиэтилкарбомата с образованием 2-оксазолидона. В случае других исследуемых оксидов образование 2-оксазолидона не зафиксировано. В присутствии оксидов железа, кобальта и хрома конверсия этиленгликоля не достигает высоких значений, однако, в случае оксида хрома и оксида кобальта селективность в отношении этиленкарбоната составляет 92 и 100% соответственно.

Оксиды редкоземельных элементов также проявили активность в исследуемой реакции.

**Таблица 2.** Результаты циклоконденсации этиленгликоля и мочевины в присутствии оксидов и ацетилацетонатов металлов

№	Катализатор	K(ЭГ)*, %	S(ЭК)*, %	S(П1)*, %	S(П2)*, %
1	—	20	76	24	0
Оксиды					
2	ZnO	67	63	28	9
3	MgO	68	70	22	8
4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45	59	41	—
5	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36	92	8	—
6	CoO	28	100	—	—
7	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67	97	3	—
8	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56	93	6	—
9	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37	88	12	—
Ацетилацетонаты					
10	Zn(AcAc) <sub>2</sub>	68	42	34	24
11	Mg(AcAc) <sub>2</sub>	75	94	6	—
12	Fe(AcAc) <sub>3</sub>	57	58	42	—
13	Cr(AcAc) <sub>3</sub>	42	94	6	—
14	Co(AcAc) <sub>2</sub>	72	100	—	—
15	La(AcAc) <sub>3</sub>	59	90	10	—

\* K(ЭГ) – конверсия этиленгликоля, S(ЭК) – селективность по этиленкарбонату, S(П1) – селективность по 2-гидроксиэтилкарбонату, S(П2) – селективность по 2-оксазолидону.

Установлено, что с увеличением порядкового номера РЗЭ снижается каталитическая активность. Конверсия этиленгликоля в присутствии оксида лантана(III) составляет 67%, в то время как в случае оксида эрбия(III) конверсия не превышала 37%. Еще одной особенностью каталитического действия оксидов РЗЭ является, то что с увеличением порядкового номера снижается способность к осуществлению процесса циклоконденсации; об этом свидетельствует увеличение селективности в отношении 2-гидроксиэтилкарбоната в ряду оксидов РЗЭ (табл. 2).

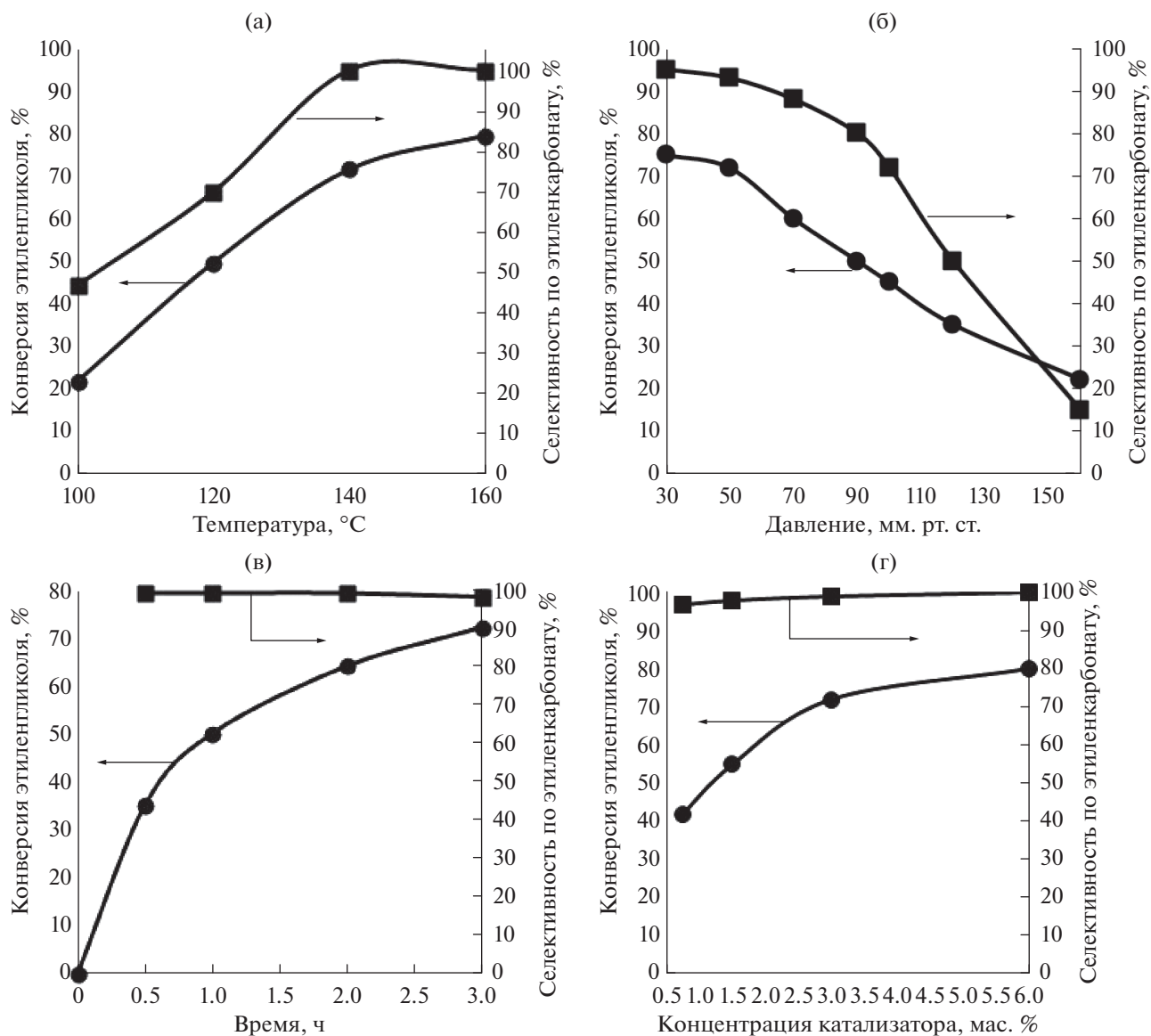
Использование ацетилацетонатов металлов во всех случаях привело к увеличению конверсии этиленгликоля по сравнению с оксидами. В случае ацетилацетоната цинка существенно изменился состав образуемых продуктов, селективность в отношении 2-оксазолидона достигла 24%. Оксазолидоны [12] – одна из новых групп синтетических антимикробных препаратов, применяются при терапии инфекций, вызванных полирезистентными грамположительными кокками, поэтому взаимодействие диолов с мочевиной может стать перспективным и дешевым способом получения соединений этой группы.

Наиболее интересный результат был получен при использовании ацетилацетоната кобальта. Конверсия этиленгликоля возрасла примерно в

2.5 раза по сравнению с оксидом кобальта, при этом селективность в отношении целевого продукта ЭК осталась неизменной и равной 100%. Дальнейшие исследования по изучению влияния условий синтеза на особенности протекания взаимодействия этиленгликоля и мочевины проводили в присутствии ацетилацетоната кобальта.

На рис. (а) показано влияние температуры на конверсию этиленгликоля и селективность ЭК. С ростом температуры заметно увеличивается степень конверсии этиленгликоля, при этом меняется и селективность по ЭК. При температуре ниже 140°C помимо ЭК образуется и 2-гидроксиэтилкарбонат.

Понижение давления в системе благоприятно влияет на протекание реакции (рис. б). При этом следует отметить, что при давлении выше 110 мм. рт. ст. резко падает селективность в отношении ЭК до значений ниже 50%. Время реакции также оказывает влияние на конверсию этиленгликоля (рис. в). С увеличением времени контакта возрастает конверсия этиленгликоля, при этом селективность по ЭК не изменяется и составляет 100%. Аналогичная зависимость наблюдается и при изменении концентрации катализатора в реакционной системе (рис. г). Конверсия этиленгликоля увеличивается с ростом концентрации ацетилацетоната кобальта в системе, при этом из-



Влияние условий проведения реакции циклоконденсации на конверсию этиленгликоля и селективность в отношении этиленкарбоната в присутствии  $\text{Co}(\text{AcAc})_3$ : а – влияние температуры на конверсию этиленгликоля и селективность в отношении ЭК, б – давления, в – времени контакта, г – концентрации катализатора.

менение концентрации катализатора не влияет на селективность в отношении целевого продукта.

Известно, что нанесение каталитически активного компонента на поверхность пористого носителя приводит к улучшению показателей каталитических превращений. В данной работе были использованы два носителя – силикагель КСКГ и цеолит Н-ЦВМ.

В индивидуальном состоянии носители не проявили особой активности в реакции циклоконденсации, конверсия этиленкарбоната находилась на уровне протекания процесса без катализатора (табл. 3). Нанесение оксида кобальта на носитель приводит к существенному увеличению

атомной каталитической активности. Так, в случае катализатора 15%  $\text{Co}$ /силикагель каталитическая активность в пересчете на кобальт в 9 раз больше чем в случае оксида кобальта, а для катализатора 15%  $\text{Co}$ /Н-ЦВМ этот показатель больше в 8 раз.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены особенности взаимодействия этиленгликоля с мочевиной в присутствии оксидов и ацетилацетонатов различных металлов. Показано, что оксиды щелочноземельных, редкоземельных и  $d$ -элементов проявляют каталитическую

**Таблица 3.** Результаты циклоконденсации этиленгликоля и мочевины в присутствии нанесенных катализаторов

№	Катализатор	K(ЭГ)*, %	S(ЭК)*, %	S(П1)*, %	S(П2)*, %
1	Силикагель	28	81	19	—
2	H-ЦВМ	25	74	26	—
3	15%Со/силикагель	51	100	—	—
4	15%Со/H-ЦВМ	43	100	—	—

активность в этой реакции. Использование в качестве катализаторов ацетилацетонатов этих элементов или нанесение их на носитель приводит к росту активности и селективности в реакции циклоконденсации. Наилучшие результаты показал ацетилацетонат кобальта. Переменные параметры процесса — температура, давление, время и концентрация ацетилацетоната кобальта существенно влияют на конверсию этиленгликоля и выход этиленкарбоната.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы, проект 15-33-70018 мол\_а\_мос.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *North M.* // *Arkivoc: Online J. of Org. Chemistry.* 2012. P. 610.
2. *Carothers W.H., Hill J.W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1933. V. 55. P. 5043.
3. *Spanagel E.W., Carothers W.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1935. V. 57. P. 929.
4. *Li D., Fang W., Xing Y., Guo Y., Lin R.* // *J. Hazard. Matter.* 2009. V. 161. P. 1193.
5. *Ainsworth S.* // *J. Chem. Eng. News.* 1992. V. 70. № 9. P. 9.
6. *Bhadauria S., Saxena S., Prasad R., Sharma P., Prasad R., Dwivedi R.* // *European J. of Chemistry.* 2012. V. 3(2). P. 235.
7. *Ga Z.W., Wang S.F., Xia C.G.* // *Chin. Chem. Lett.* 2009. V. 20. № 2. P. 131.
8. *Li Q., Zhang W., Zhao N., Wie W., Sun Y.* // *Catalysis Today.* 2006. V. 115. P. 111.
9. *Zhao X.Q., Zhang Y., Wang Y. J.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 15. P. 4038–4042.
10. *Ga Z.W., Wang S.F., Xia C.G.* // *Chin. Chem. Lett.* 2009. V. 20. № 2. P. 131.
11. *Conard Fernelius W.* // *Inorg. syntheses.* 1946. V. II. P. 27.
12. *Shinabarger D.* // *Expert Opinion on Investigational Drugs.* 1999. V. 8. № 8. P. 1195.