

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-15-1-55-61>



УДК 547.729

Изучение закономерностей синтеза пропиленкарбоната взаимодействием пропиленгликоля с карбамидом

А.В. Сулимов[@], А.В. Овчарова, Г.М. Кравченко, Ю.К. Сулимова

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, 603950 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: epoxide@mail.ru

Цели. Циклические карбонаты являются важными продуктами органического синтеза, которые находят широкое применение в качестве растворителей, катализаторов и реагентов для получения ряда соединений, в частности, уретансодержащих полимеров неизоцианатным методом. Одним из перспективных методов их синтеза является процесс алкоголиза карбамида многоосновными спиртами. Цель данной работы – определение условий реакции взаимодействия пропиленгликоля с карбамидом в присутствии ацетата цинка в качестве катализатора.

Методы. Экспериментальное исследование процесса синтеза пропиленкарбоната на лабораторной установке периодического действия. Анализ исходных реагентов и полученных продуктов с использованием газожидкостной хроматографии.

Результаты. Изучены закономерности получения пропиленкарбоната алкоголизом карбамида пропиленгликолем в присутствии катализатора (ацетата цинка) при варьировании основных параметров процесса в следующих диапазонах: начальное молярное соотношение реагентов пропиленгликоль/карбамид составляло (0.5–5):1, температура синтеза 130–190 °С, время пребывания реагентов в реакторе 0.5–4 ч, содержание катализатора в реакционной смеси 0–1.5 масс. %.

Выводы. Рекомендованы технологические параметры синтеза пропиленкарбоната, протекающего в реакторе периодического действия. Показано, что осуществление процесса при начальном молярном соотношении пропиленгликоля и карбамида 3:1, при температуре 170 °С и времени пребывания 2 ч позволяет получать пропиленкарбонат с достаточно высоким выходом – 80%.

Ключевые слова: циклокарбонаты, пропиленкарбонат, пропиленгликоль, карбамид, катализ.

Для цитирования: Сулимов А.В., Овчарова А.В., Кравченко Г.М., Сулимова Ю.К. Изучение закономерностей синтеза пропиленкарбоната взаимодействием пропиленгликоля с карбамидом. *Тонкие химические технологии.* 2020;15(1):55-61. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-1-55-61>

Investigation of propylene carbonate synthesis regularities by the interaction of propylene glycol with carbamide

Aleksandr V. Sulimov[@], Anna V. Ovcharova, Grigory M. Kravchenko, Yulia K. Sulimova

Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

[@]Corresponding author, e-mail: epoxide@mail.ru

Objectives. Cyclic carbonates are important products of organic synthesis, which are widely used as solvents, catalysts, and reagents for the production of various compounds (in particular, urethane-containing polymers) by the non-isocyanate method. The process of carbamide alcoholysis with polybasic alcohols is a promising method for the synthesis of cyclic carbonates. The purpose of this study is to determine the reaction conditions for the interaction of propylene glycol with carbamide in the presence of zinc acetate as a catalyst.

Methods. We conducted experiments to study the synthesis of propylene carbonate in a batch laboratory apparatus. Moreover, we analyzed the starting reagents and final products using gas-liquid chromatography.

Results. We studied the synthesis of propylene carbonate by carbamide alcoholysis with propylene glycol in the presence of a catalyst (zinc acetate) by varying the following parameters: initial molar ratio of propylene glycol/carbamide = (0.5–5):1, synthesis temperature 130–190 °C, reagent residence time in the reactor 0.5–4 h, and the catalyst amount in the reaction mixture 0–1.5 wt %.

Conclusions. We determined the technological parameters of propylene carbonate synthesis in a batch reactor. Moreover, we showed that the process allowed the production of propylene carbonate with a sufficiently high yield of 80%—at the initial molar ratio of propylene glycol/carbamide = 3:1, temperature 170 °C, and residence time 2 h.

Keywords: cyclocarbonates, propylene carbonate, propylene glycol, carbamide, catalysis.

For citation: Sulimov A.V., Ovcharova A.V., Kravchenko G.M., Sulimova Yu.K. Investigation of propylene carbonate synthesis regularities by the interaction of propylene glycol with carbamide. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(1):55-61 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-1-55-61>

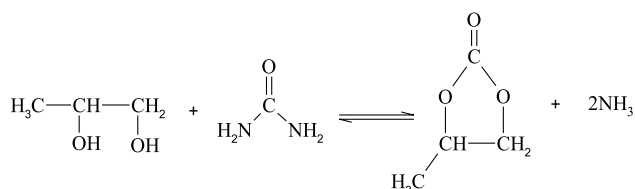
ВВЕДЕНИЕ

Пропиленкарбонат является важным продуктом органического синтеза. Обладая рядом ценных свойств, он находит широкое применение как растворитель и промежуточный продукт в различных синтезах. Его использование в качестве растворителя обусловлено хорошей растворяющей способностью, низкой токсичностью, биоразлагаемостью и высокой температурой кипения. Пропиленкарбонат применяется при получении полиакрилонитрильных волокон, при разделении CO₂ и H₂S, в качестве компонента смазочных масел, гидравлических жидкостей и электролитов в литий-ионных аккумуляторных батареях и пр. [1]. Кроме того, как сырьевой компонент пропиленкарбонат используется для получения полимерных композиций в фармацевтике [2], при синтезе диметилкарбоната [3] и др.

В настоящее время пропиленкарбонат в промышленных масштабах производится прямым циклокарбоксилированием оксида пропилена диоксидом углерода при катализе солями щелочных металлов, аммония, фосфинами и комплексами метал-

лов [4]. Однако данный метод, кроме традиционных недостатков, присущих гомогенно-каталитическим процессам, характеризуется довольно жесткими условиями реализации (температура 200 °C и давление 5–10 МПа) [5]. Требования экономического и экологического характера диктуют необходимость разработки новых каталитических систем и технологических процессов синтеза пропиленкарбоната.

Одним из перспективных методов получения пропиленкарбоната является взаимодействие пропиленгликоля и карбамида [6]:



Несомненное преимущество данного процесса состоит в том, что в его основе лежит доступное сырье, которое к тому же может быть получено на основе возобновляемых источников. В частности,

карбамид в промышленных условиях получают взаимодействием аммиака и диоксида углерода; запасы последнего в окружающей среде практически исчерпаемы [7, 8]. Пропиленгликоль в промышленных масштабах вырабатывается на основе оксида пропилена. Однако уже сегодня, когда химический рынок перенасыщен био-глицерином, появляется значительное число работ, связанных с его трансформацией в пропиленгликоль [9, 10], и в перспективе доля пропиленгликоля будет только возрастать [11]. Обобщенно, возможные варианты сырьевого обеспечения процесса получения пропиленкарбоната можно представить в виде схемы (рис. 1).

Бесспорный интерес представляет прямое циклокарбоксилирование оксида пропилена или пропиленгликоля. Однако такой процесс, даже будучи реализованным в промышленных масштабах, характеризуется определенными недостатками (необходимость применения очень высоких давлений и др.) [5]. Стоит отметить работы, рассматривающие каталитиче-

ские системы на основе ионных жидкостей, различных комплексов металлов [12–14], использование которых позволяет проводить реакцию циклокарбоксилирования оксида пропилена диоксидом углерода в условиях низких температур и давлений. Несмотря на довольно высокий выход пропиленкарбоната (более 90–95%), получение подобных каталитических систем является весьма сложным и дорогостоящим процессом, что ставит под сомнение возможность их промышленного использования, по крайней мере в ближайшем будущем.

Использование пропиленгликоля и карбамида для получения пропиленкарбоната позволяет осуществлять процесс в более мягких условиях при более низких температурах (130–180 °С) и давлениях (0.05–0.1 МПа) [15]. Возможность его реализации определяется наличием эффективных каталитических систем. Из литературных данных [15, 16] известно, что ацетаты металлов способны катализировать процесс взаимодействия пропиленгликоля с карбамидом с образованием пропиленкарбоната.

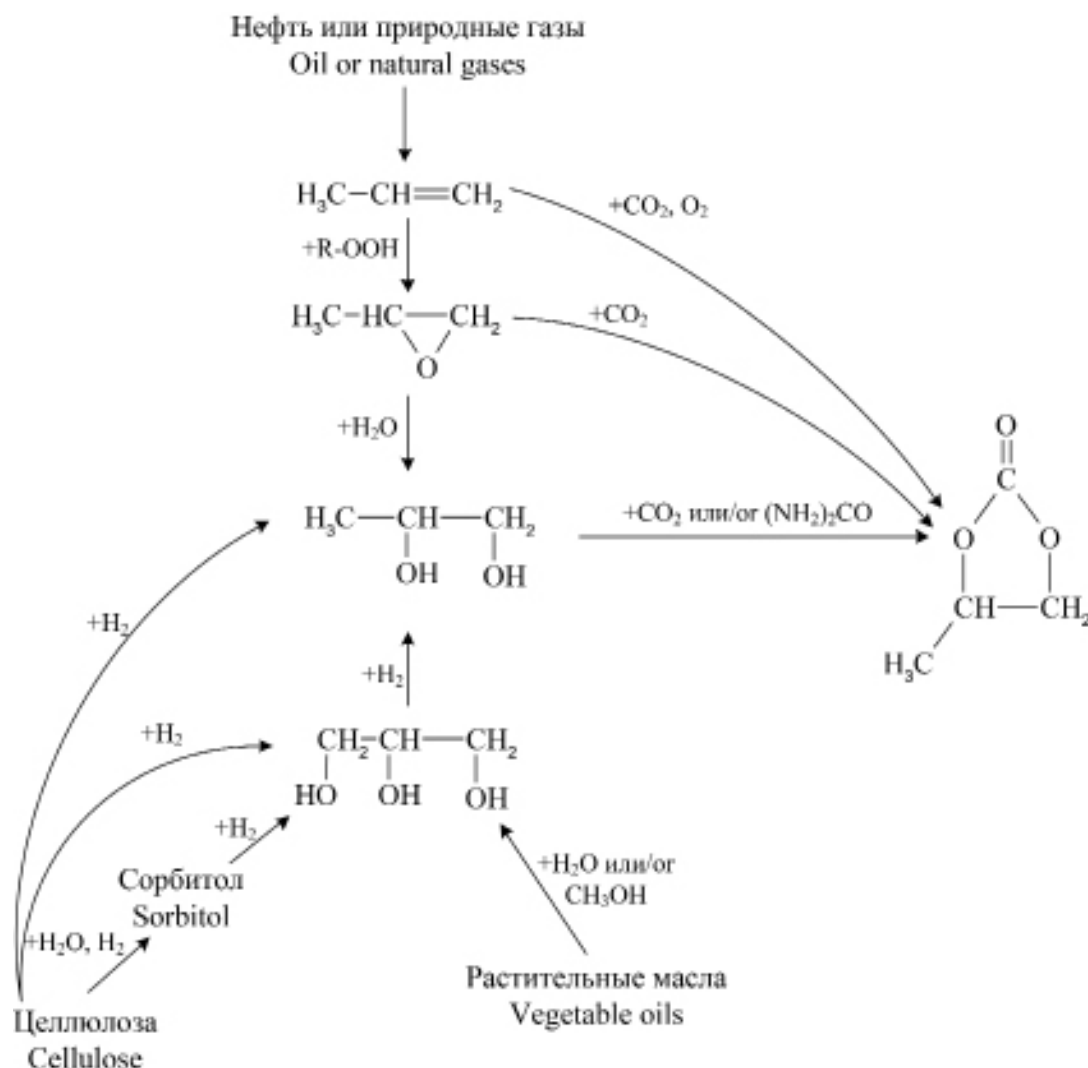


Рис. 1. Возможные пути синтеза пропиленкарбоната.
Fig. 1. Possible routes for the synthesis of propylene carbonate.

Причем наибольшую активность в рассматриваемом процессе проявляет ацетат цинка [16]. В этой связи в работе исследованы закономерности синтеза пропиленкарбоната взаимодействием пропиленгликоля с карбамидом при катализе ацетатом цинка.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовались следующие реактивы: пропиленгликоль квалификации х.ч., карбамид квалификации ч.д.а., ацетат цинка квалификации ч.д.а.

Синтез пропиленкарбоната проводили на лабораторной установке периодического действия, состоящей из стеклянного реактора с электрообогревом, обратного холодильника, системы измерения и регулирования температуры и магнитного перемешивающего устройства. В реактор загружали расчетное количество пропиленгликоля, карбамида, ацетата цинка, начинали нагрев и перемешивание реакционной смеси. По достижении заданной температуры фиксировали время начала синтеза. Реакционная масса выдерживалась в течение определенного времени (0.5–4 ч) при постоянной температуре (130–190 °С). По окончании синтеза из реакционной массы отбирали пробы (0.5 г) и количественно растворяли их в избытке абсолютного изопропилового спирта.

Анализ реакционных смесей на содержание пропиленгликоля и пропиленкарбоната проводили газохроматографическим методом на приборе «Хромос ГХ-1000», снабженном пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке VB-1701 (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). Газ-носитель – гелий, скорость его потока через колонку 60 мл×мин⁻¹. Температуры испарителя и термостата колонок поддерживались на значениях 200 и 150 °С, соответственно. Используемая методика была оценена по результатам 5–7 параллельных опытов, и их средняя квадратичная ошибка не превышала 5%. Выход пропиленкарбоната осуществляли в расчете на карбамид.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамические расчеты рассматриваемой реакции при стандартных условиях ($p = 0.1013$ МПа и $T = 298.15$ К), основанные на справочных данных [17], показывают, что изменение энтальпии (ΔH) и изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) реакции составляют 51.60 и 13.99 кДж/моль, соответственно. Положительное изменение энтальпии означает, что реакция взаимодействия пропиленгликоля с карбамидом протекает с поглощением тепла. В этой связи повышение температуры процесса будет способствовать смещению равновесия в сторону продуктов реакции. Однако положительное изменение свободной энергии Гиббса указывает на то, что реакция не может протекать при температуре 298.15 К. Зависимость ΔG от температуры реакции представлена на рис. 2.

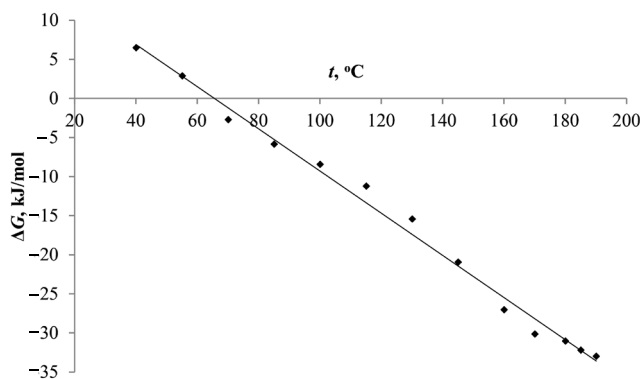


Рис. 2. Зависимость ΔG реакции от температуры.
Fig. 2. Dependence of ΔG of the reaction on temperature.

Изобарно-изотермический потенциал уменьшается с увеличением температуры реакции и становится равным нулю при 62 °С (335 К). Это говорит о том, что при температурах выше указанной реакция может протекать в прямом направлении.

Константа равновесия реакции при температуре 130 °С составляет 99.8, а при температуре 190 °С достигает значения 5271.3, что свидетельствует о существенном смещении равновесия в сторону продуктов реакции при повышении температуры до 190 °С.

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что синтез пропиленкарбоната из пропиленгликоля и карбамида термодинамически возможен. Однако для увеличения скорости процесса и сокращения времени, необходимого для достижения равновесия, следует также учитывать и кинетические факторы.

Опираясь на результаты, полученные расчетным путем, влияние температуры на выход пропиленкарбоната исследовали в интервале 130–190 °С (рис. 3).

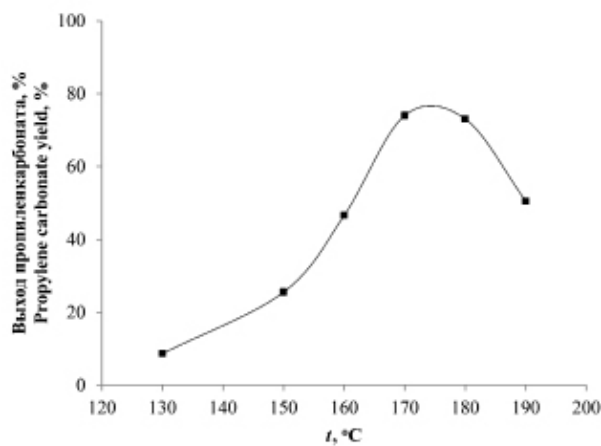


Рис. 3. Зависимость выхода пропиленкарбоната от температуры синтеза (начальное молярное соотношение пропиленгликоль/карбамид = 1:1, содержание катализатора 1 масс. %, длительность синтеза 2 ч).
Fig. 3. Dependence of the propylene carbonate yield on the synthesis temperature (initial molar ratio propylene glycol/carbamide = 1:1, catalyst content 1 wt %, synthesis time 2 h).

Анализ результатов показывает, что с увеличением температуры до 170–180 °С наблюдается повышение выхода пропиленкарбоната. Дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению выхода целевого продукта, что, очевидно, связано с протеканием побочных процессов (например, олигомеризации пропиленкарбоната). Таким образом, для осуществления процесса целесообразно поддерживать температуру в интервале 170–180 °С. В этих условиях достигается выход пропиленкарбоната 74–75%.

Для оценки влияния начального мольного соотношения пропиленгликоль/карбамид на выход пропиленкарбоната проведена серия экспериментов при варьировании данного показателя в интервале (0.5–5):1. Полученные результаты представлены на рис. 4.

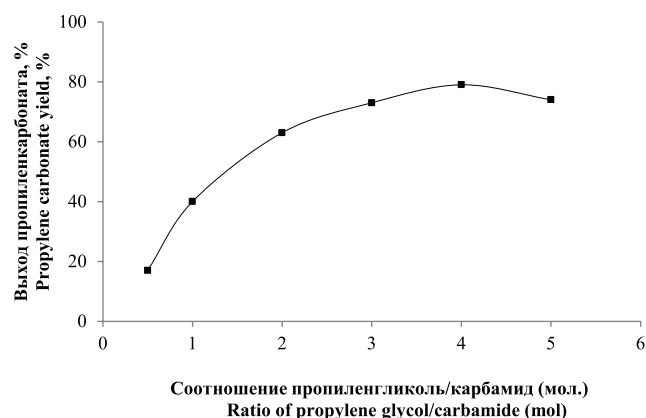


Рис. 4. Зависимость выхода пропиленкарбоната от начального соотношения пропиленгликоль/карбамид (температура синтеза 170 °С, содержание катализатора 1 масс. %, длительность синтеза 2 ч).

Fig. 4. Dependence of the propylene carbonate yield on the initial propylene glycol/carbamide ratio (synthesis temperature 170 °С, catalyst content 1 wt %, synthesis time 2 h).

Из рис. 4 видно, что заметное увеличение выхода пропиленкарбоната наблюдается при увеличении соотношения реагентов до 4:1. Рекомендуется осуществлять синтез пропиленкарбоната в присутствии 3–4-кратного мольного избытка пропиленгликоля. Непрореагировавший пропиленгликоль предполагается выделять из реакционной массы с использованием известных массообменных процессов и возвращать рециклом на стадию химического превращения.

На основании характера зависимости выхода пропиленкарбоната от времени проведения синтеза (рис. 5) выбрано оптимальное значение этого показателя: 2–2.5 ч. Увеличение времени реакции сверх указанного нежелательно, так как приводит к некоторому снижению выхода пропиленкарбоната, что, вероятнее всего, связано с участием целевого продукта в дальнейших превращениях.

На завершающем этапе работы была изучена зависимость выхода пропиленкарбоната от содержания катализатора в реакционной смеси (рис. 6).

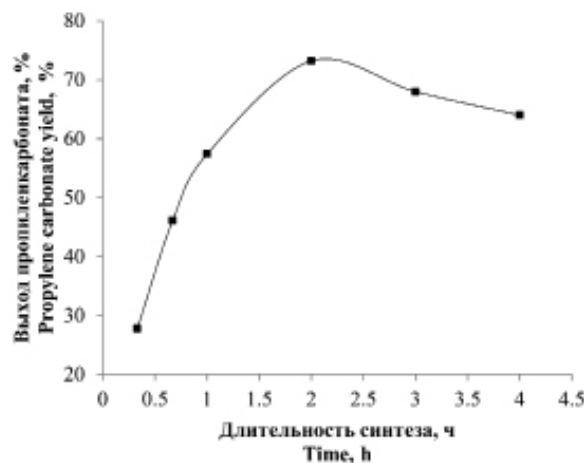


Рис. 5. Зависимость выхода пропиленкарбоната от длительности синтеза (температура синтеза 170 °С, начальное мольное соотношение пропиленгликоль/карбамид = 3:1, содержание катализатора 1 масс. %).

Fig. 5. Dependence of the propylene carbonate yield on the duration of the synthesis (synthesis temperature 170 °С, initial molar ratio of propylene glycol/carbamide = 3:1, catalyst content 1 wt %).

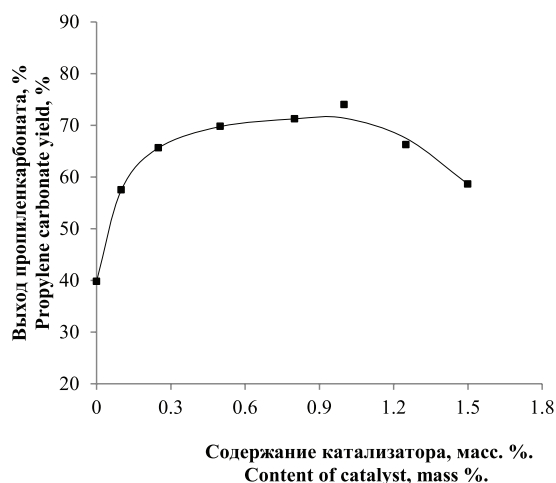


Рис. 6. Зависимость выхода пропиленкарбоната от содержания катализатора (температура синтеза 170 °С, начальное мольное соотношение пропиленгликоль/карбамид = 3:1, длительность синтеза 2 ч).

Fig. 6. Dependence of the propylene carbonate yield on the catalyst content (synthesis temperature 170 °С, initial molar ratio of propylene glycol/carbamide = 3:1, synthesis time 2 h).

Как и следовало ожидать, увеличение содержания катализатора в реакционной смеси способствует росту выхода пропиленкарбоната. Такая зависимость, по всей видимости, объясняется увеличением

скорости процесса и за одинаковый промежуток времени (2 ч) при более высоком содержании катализатора образуется большее количество пропиленкарбоната. Такая тенденция сохраняется вплоть до содержания катализатора 1 масс. %. При дальнейшем увеличении концентрации катализатора пропиленкарбонат, находящийся в реакционной смеси, может принимать участие в побочных превращениях и его выход снижается, что подтверждается установленной зависимостью.

Следует также отметить, что рассматриваемая реакция может протекать и в отсутствие катализатора. При закрепленных параметрах (температура 170 °С, соотношение пропиленгликоль/карбамид = 3:1, длительность контакта 2 ч) выход пропиленкарбоната не превышает 40%. Достигнутое значение относительно невелико и вряд ли некаталитический процесс может рассматриваться в качестве альтернативного. Однако установленный факт имеет важное значение и должен учитываться при даль-

нейшем изучении кинетики процесса получения пропиленкарбоната.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамические расчеты и кинетические исследования реакции взаимодействия пропиленгликоля с карбамидом в присутствии ацетата цинка в качестве катализатора позволили выявить область значений параметров процесса, обеспечивающих достижение высоких выходов целевого продукта (75–80%). На основе анализа полученных данных сформулированы рекомендации по значениям технологических параметров (температура 170–180 °С, начальное соотношение пропиленгликоль/карбамид (2–3):1, длительность синтеза 1.5–2 ч и содержание катализатора 1 масс. %).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Shaikh A.G., Sivaram S. Organic Carbonates. *Chem. Rev.* 1996;96(3):951-976. <https://doi.org/10.1021/cr950067i>
2. Debotton N., Dahan A. Applications of Polymers as Pharmaceutical Excipients in Solid Oral Dosage Forms. *Med. Res. Rev.* 2017;37(1):52-97. <https://doi.org/10.1002/med.21403>
3. Zhou J., Dongfang W., Zhang B., Guo Y. Synthesis of propylene carbonate from urea and 1,2-propylene glycol over metal carbonates. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 2011;17(3):323-331. <https://doi.org/10.2298/CICEQ101123018Z>
4. Suib S.L. (Ed.) *New and Future Developments in Catalysis*. Elsevier: Amsterdam; 2013. 478 p. ISBN 978-0-444-53882-6
5. Darensbourg D.J., Holtcamp M.W. Catalysts for the reactions of epoxides and carbon dioxide. *Coord. Chem. Rev.* 1996;153:155-174. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(95\)01232-X](https://doi.org/10.1016/0010-8545(95)01232-X)
6. Shukla K., Srivastava V.C. Synthesis of organic carbonates from alcoholysis of urea: A review. *Catal. Rev.* 2017;59(1):1-43. <https://doi.org/10.1080/01614940.2016.1263088>
7. Aresta M., Dibenedetto A. Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges. *Dalton Transactions*. 2007;28:2975-2992. <https://doi.org/10.1039/B700658F>
8. Mikkelsen M., Jorgensen M., Krebs F.C. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. *Energ. Environ. Sci.* 2010;3(1):43-81. <https://doi.org/10.1039/B912904A>
9. Dasari M.A., Kiatsimku P.-P., Sutterlin W.R., Suppes G.J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Appl. Catal. A-G.* 2005;281(1):225-231. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.033>
10. Maris E.P., Davis R.J. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts. *J. Catal.* 2007;249(2):328-337. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.05.008>
11. Xiu Z.-L., Zeng A.-P. Present state and perspective of downstream processing of biologically produced 1,3-propanediol and 2,3-butanediol. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2008;78(6):917-926. <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1387-4>
12. Sulimov A.V., Ovcharova A.V., Ovcharov A.A., Ryabova T.A., Kravchenko G.M., Lysanov S.A. Synthesizing cyclic carbonates from olefin oxides and carbon dioxide. I: Catalysis with ionic liquids. *Catalysis in Industry*. 2016;8(4):300-309. <https://doi.org/10.1134/s2070050416040103>
13. Decortes A., Castilla A.M., Kleij A.W. Salen-Complex-Mediated Formation of Cyclic Carbonates by Cycloaddition of CO₂ to Epoxides. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010;49(51):9822-9837. <https://doi.org/10.1002/anie.201002087>
14. Sheng, X., Guo H., Qin Y., Wang X., Wang F. A novel metalloporphyrin-based conjugated microporous polymer for capture and conversion of CO₂. *RSC Advances*. 2015;5(40):31664-31669. <https://doi.org/10.1039/C4RA16675B>
15. Li Q., Zhao N., Wei W., Sun Y. Catalytic performance of metal oxides for the synthesis of propylene carbonate from urea and 1,2-propanediol. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 2007;270(1):44-49. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.01.018>
16. Zhao X., Sun N., Wang S., Li F. Synthesis of Propylene Carbonate from Carbon Dioxide and 1,2-Propylene Glycol over Zinc Acetate Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008;47(5):1365-1369. <https://doi.org/10.1021/ie070789n>
17. Gurvich L.V., Veyts I.V., Medvedev V.A. Thermodynamic properties of individual substances. Vol. 1, part 1. New York, United States: 1989. 551 p.

Об авторах:

Сулимов Александр Владимирович, доктор технических наук, профессор кафедры «Химические и пищевые технологии», Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева (606000, Россия, Нижегородская обл., г. Дзержинск, ул. Гайдара, д. 49). Scopus Author ID 56497239500, ResearcherID K-5437-2015, <https://orcid.org/0000-0002-8399-6231>

Овчарова Анна Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химические и пищевые технологии», Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева (606000, Россия, Нижегородская обл., г. Дзержинск, ул. Гайдара, д. 49). Scopus Author ID 55263080200

Кравченко Григорий Михайлович, магистрант кафедры «Химические и пищевые технологии», Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева (606000, Россия, Нижегородская обл., г. Дзержинск, ул. Гайдара, д. 49).

Сулимова Юлия Константиновна, магистрант кафедры «Химические и пищевые технологии», Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева (606000, Россия, Нижегородская обл., г. Дзержинск, ул. Гайдара, д. 49). <https://orcid.org/0000-0003-4417-884X>

About the authors:

Aleksandr V. Sulimov, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Department of Chemical and Food Technologies, Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev (49, Gaidara ul., Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod oblast, 606000, Russia). Scopus Author ID 56497239500, ResearcherID K-5437-2015, <https://orcid.org/0000-0002-8399-6231>

Anna V. Ovcharova, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor, Department of Chemical and Food Technologies, Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev (49, Gaidara ul., Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod oblast, 606000, Russia). Scopus Author ID 55263080200

Grigory M. Kravchenko, Master Student, Department of Chemical and Food Technologies, Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev (49, Gaidara ul., Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod oblast, 606000, Russia).

Yulia K. Sulimova, Master Student, Department of Chemical and Food Technologies, Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev (49, Gaidara ul., Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod oblast, 606000, Russia). <https://orcid.org/0000-0003-4417-884X>

*Поступила: 23.12.2019; Получена после доработки: 07.02.2020; Принята к опубликованию: 17.02.2020.
Submitted: December 23, 2019; Reviewed: February 07, 2020; Accepted: February 17, 2020.*