

微乳液法催化合成二氧化双环戊二烯

李学超¹, 吴学明², 唐安斌^{1,2}

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;

2. 四川东材科技集团股份有限公司国家绝缘材料工程技术研究中心, 四川 绵阳 621000)

摘要:以磷钨杂多酸季铵盐为催化剂, H₂O₂ 为氧源, 水为溶剂, 在添加乳化剂形成的微乳液体系中催化氧化双环戊二烯(DCPD)合成了二氧化双环戊二烯(ERL-4207), 其中 DCPD 的转化率可达到 99.99%, ERL-4207 的选择率达到 88.03%。该方法反应条件温和, 操作简便, 产率高, 环境友好, 且催化剂可方便回收并重复利用。

关键词: 二氧化双环戊二烯; 环氧化反应; 磷钨杂多酸季铵盐; 催化剂

中图分类号: O623.425

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)01-0063-03

Diclopentadiene epoxidation catalyzed in microemulsions

LI Xue-chao¹, WU Xue-ming², TANG An-bin^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. National Insulating Material Engineering Research Center, Sichuan EM Technology Co., Ltd., Mianyang 621000, China)

Abstract: Dicyclopentadiene diepoxide (ERL-4207) is synthesized by epoxidation of dicyclopentadiene (DCPD) with hydrogen peroxide and water in the presence of catalyst of quaternary ammonium heteropolyphosphato tungstates in a microemulsion. The conversion rate of DCPD and the selectivity of ERL-4207 are 99.99% and 97.47%, respectively. This process has the advantages of mild conditions, simple operation, easy isolation, high yield and environment-friendliness. The catalyst can be easily recycled and reused for several times efficiently.

Key words: diclopentadiene diepoxide; epoxidation; quaternary ammonium heteropoly phosphato tungstate; catalyst

ERL-4207 是一种性能优异的脂肪族环氧化物^[1], 具有优异的耐高温性能、高强度及耐候性。ERL-4207 通常采用过酸法制得, 但过酸法存在设备腐蚀严重、反应工艺较复杂、副产物多等不足。以双氧水为氧源的环氧化反应是近年来一个新的研究热点^[2-5]。笔者以 H₂O₂ 为氧化剂、自制磷钨杂多酸季铵盐为催化剂, 使用微乳液体系, 对影响环氧化反应的因素进行考察, 研究了催化剂的回收方法及催化剂回收次数对 DCPD 环氧化反应的影响。该方法以水为溶剂, 反应结束后产物和催化剂都以沉淀形式析出, 催化剂回收简便, 路线绿色环保。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

H₂O₂ (质量分数 70%^[6])、EDTA、十二烷基磺酸钠、乙酸乙酯、石油醚(60~90℃)、三氯甲烷、十六烷基三甲基氯化铵、磷酸、钨酸等, 均为化学纯; DCPD,

纯度 95%, Acros Organics。

岛津 GC-2014 型气相色谱仪(毛细管柱 HP-5 0.2 mm × 30 m FID 检测器); 美国 3900GC-Saturn 2100 气相色谱质谱仪; 熔点由 XT4-100X 型显微熔点仪测定; 红外光谱由 RXI FT-IR 红外光谱仪测定。核磁氢谱由(200~400 MHz) Bruker NMR 核磁共振仪测定。

1.2 催化剂的合成

催化剂的合成按照文献[3, 7]方法制备, 在 1 000 mL 烧杯中加入 33 g 钨酸和 220 mL 质量分数为 30% 的双氧水, 搅拌并加热到 60℃, 反应 150 min。向该溶液中加入 7.5 g 质量分数为 85% 的磷酸, 用 250 mL 蒸馏水稀释继续搅拌 30 min。将 40 g 十六烷基三甲基氯化铵溶解于 500 mL 三氯甲烷中, 用滴加的方式加入到上述溶液中, 并继续搅拌 100 min。静止分层, 旋蒸有机相, 在 60℃ 真空干燥得到催化剂产品。

收稿日期: 2009-10-12

作者简介: 李学超(1982-), 男, 硕士生; 唐安斌(1968-), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为有机合成高分子材料, 通讯联系人, sedetab@163.com。

1.3 二氧化双环戊二烯的合成

在配有恒速搅拌、温控仪探针、冷凝回流装置、恒压滴定漏斗的 150 mL 四口烧瓶中依次加入 1.6 g 催化剂(0.84 mmol)、20 g DCPD(0.15 mol)、20 g 蒸馏水、1% EDTA 溶液 2~3 滴、0.6 g 十二烷基磺酸钠,恒速搅拌器转速为 400 r/min,逐渐升温至 40℃,1 h 内匀速滴加完 14.6 mL H₂O₂(质量分数 70%),保持该温度继续搅拌。用气相色谱跟踪反应过程,直至 DCPD 反应完全后停止反应。

环氧化反应结束后,将反应液放入 3℃ 冰箱内静置一夜,催化剂和产物以固体形式析出,过滤此固液混合物得白色固体。用乙酸乙酯溶解该白色固体,得无色溶液,过滤此溶液得黄色固体为催化剂,旋蒸过滤液得白色固体为粗产物,用蒸馏水多次洗涤得白色固体粉末为最终产物,熔点为 187~190℃,由气相色谱检测最终产物纯度为 98.87%;¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz), δ: 0.83(d, 1H), 1.39~1.41(d, 1H), 1.75~1.79(d, 1H), 1.85~1.93(q, 1H), 2.42~2.49(d, 2H), 2.57~2.59(d, 1H), 2.65~2.66(q, 1H), 3.20~3.24(d, 2H), 3.37~3.38(s, 1H), 3.50~3.51(s, 1H)。MS(*m/z*, %): 165.1(M, 11.6), 147.2(19.4), 129.3(8.8), 119.3(37.5), 117.2(45.3), 105.3(21.0), 103.2(14.3), 91.2(17.3), 80.2(48.9), 81.2(100.0), 53.2(8.5), 40(0.44)。IR(KBr), ν/cm⁻¹: 3 050, 2 990, 1 460, 1 380, 1 310, 1 230, 1 030, 1 000, 970, 846, 831, 770, 740, 700, 580。实验中乙酸乙酯经回收可重复使用。与催化剂和产物混合物分离的过滤液中含有少量未反应的 H₂O₂ 及其他助剂,可以通过减压旋蒸浓缩后重复利用。

2 结果与讨论

2.1 催化剂用量的影响

表 1 催化剂用量对 DCPD 环氧化反应的影响

催化剂用量/g	时间/h	DCPD 转化率/%	ERL-4207 选择性/%
0.8	10	81.52	55.32
1.2	5	99.99	65.71
1.6	5	99.98	88.03
2.0	3	99.99	88.47
2.4	2	99.99	89.56

注: $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 70\%$, $n(\text{C}_{10}\text{H}_{12}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 2.6$, $m(\text{DCPD}) : m(\text{十二烷基磺酸钠}) = 100 : 1.5$, 30℃, 1% EDTA 溶液 2~3 滴。数据是由气相色谱按校准面积归一法测定,以下实验相应条件同此注。

由表 1 可知,DCPD 的转化率和 ERL-4207 的选

择性均随催化剂用量的增加而提高,说明增加催化剂的用量,有利于原料转化为目标产物。当催化剂用量为 1.6 g 时,转化率和选择性分别为 99.98% 和 88.03%,继续增加催化剂的用量对 ERL-4207 的产率和选择性几乎没有影响,但是增加催化剂用量会明显缩短反应时间,当催化剂用量为 2.4 g 时只需反应 2 h。催化剂的用量为 1.6 g 时就能达到最佳反应效果。

2.2 乳化剂用量的影响

表 2 乳化剂用量对 DCPD 环氧化反应的影响

乳化剂用量/g	DCPD 转化率/%	ERL-4207 选择性/%
1.2	99.99	60.55
0.8	99.99	79.02
0.6	99.98	88.03
0.4	99.99	64.04
0.2	99.99	50.17

表 2 表明,ERL-4207 的选择性均随十二烷基磺酸钠的用量的增加而提高,当十二烷基磺酸钠用量为 0.6 g 时 ERL-4207 的选择性为 88.03%,而继续增加十二烷基磺酸钠用量 ERL-4207 的选择性反而降低,并且由于过量十二烷基磺酸钠的乳化作用使得反应结束后产物和催化剂不易析出,因此最佳乳化剂用量为 0.6 g。

2.3 反应温度的影响

表 3 反应温度对 DCPD 环氧化反应的影响

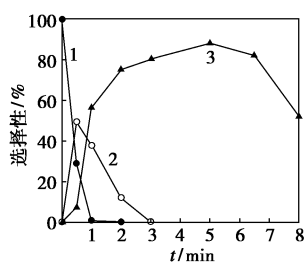
反应温度/℃	DCPD 转化率/%	ERL-4207 选择性/%
30	99.65	87.65
40	99.98	88.03
50	99.74	80.43
60	99.43	77.37
70	99.57	67.83

由表 3 可知,当温度为 40℃ 时,DCPD 的转化率为 88.03%;当温度从 50℃ 升高到 70℃ 时,DCPD 的转化率几乎没有变化,转化率均在 99% 以上。ERL-4207 的选择性随温度升高而降低,在 70℃ 条件下,ERL-4207 的选择性降低到 67.83%。可见 DCPD 的环氧化过程在低温下就能顺利进行,而在高温条件下由于副产物增多,导致目标产物选择性降低。

2.4 反应时间的影响

取不同反应时间的反应液进行检测,得反应液

中各组分含量随时间变化的趋势,如图1所示。反应初期,原料首先快速消耗生成大量单环氧化物,单环氧化物再逐渐转化为双环氧化物,原料和单环氧化物在反应3 h后基本消失,双环氧化物在3 h后随反应时间延长缓慢增加,5 h后产物选择性为88.03%。再延长反应时间,ERL-4207选择性降低,8 h后产物选择性为52.39%。这是因为副产物随反应时间延长而增加,使得ERL-4207选择性降低。因此最佳反应时间是5 h。



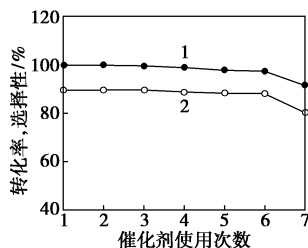
1—原料;2—单环氧化物;3—双环氧化物

图1 反应时间对反应的影响

2.5 重金属络合剂的影响

在环氧化过程中,反应体系中含有一些重金属离子,会促使产品在生产过程中氧化分解。重金属离子一般来源于原料及设备,必须严格控制。环氧化反应器可选用不锈钢或搪瓷反应釜。反应体系中的无机盐(如 CaCl_2 、 MgCl_2 等)也会使环氧键开环,导致目标产物的选择性降低^[8]。在反应过程中加入2~5滴1% EDTA络合剂溶液可掩蔽重金属离子的影响,明显提高ERL-4207的选择性,从不加络合剂时的81.13%提高到88.03%。

2.6 催化剂重复利用



1—DCPD转化率;2—ERL-4207选择性

图2 催化剂的使用次数对DCPD环氧化的影响

ERL-4207和催化剂都不溶于水,反应结束二者

都会以沉淀形式析出,且颗粒较大。而二者中只有ERL-4207溶于乙酸乙酯,可用乙酸乙酯溶解后过滤分离混合物。将过滤出来的催化剂直接应用到下次反应中,催化剂的重复使用次数对DCPD环氧化的影响见图2,催化剂在第7次回收再利用时仍有一定催化活性,而前6次使用催化效果没有明显降低。

3 结语

以十六烷基三甲基磷钨杂多酸季铵盐为催化剂, H_2O_2 为氧源,水为溶剂,在添加乳化剂形成的微乳液体系中催化氧化DCPD制备了ERL-4207。DCPD环氧化反应的适宜条件为:EDTA为络合剂, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 70\%$ 的 H_2O_2 为氧源, $n(\text{催化剂}) : n(\text{C}_{10}\text{H}_{12}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 5.68 : 1000 : 2600$,反应温度 30°C , $m(\text{DCPD}) : m(\text{十二烷基磺酸钠}) = 100 : 3.06$ 。在此条件下DCPD的转化率为99.99%,ERL-4207的选择性为88.03%。此体系以水为溶剂,有效避免了使用有机溶剂引起污染,催化剂回收方法简单,重复6次内其活性变化不大。

参考文献

- [1] 于浩,沃善康,李丽娟,等.脂环族环氧化物的合成与应用:四.二氧双环戊二烯[J].热固性树脂,2000,15(1):36-40.
- [2] 欧阳小月,江焕峰.以双氧水为氧源的烯烃环氧化反应[J].有机化学,2007(3):358-367.
- [3] Sun Yu, Xi Zuwei, Cao Guoying. Epoxidation of olefins catalyzed by $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ with molecular oxygen and a recyclable reductant 2-ethylanthrahydroquinone [J]. J Mol Catal A: Chem, 2001, 166 (2): 219-224.
- [4] Zhou Ning, Xi Zuwei, Cao Guoying. Epoxidation of propylene by using $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ as catalyst and with hydrogen peroxide generated by 2-ethylanthrahydroquinone and molecular oxygen [J]. Applied Catalysis A: General, 2003(250): 239-245.
- [5] 秦川,胡方,焦扬声.催化环氧化制备双环戊二烯二环氧化物[J].华东理工大学学报,2004(12):56-59.
- [6] 中国石油和化学工业协会. GB/T 22216—2008 食品添加剂过氧化氢[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [7] Xi Zuwei, Zhou Ning, Sun Yu, et al. Reaction-controlled phase-transfer catalysis for propylene epoxidation to propylene oxide [J]. Science, 2001, 292(5519): 1139-1141.
- [8] Adharyu A, Erhan S Z. Epoxidized soybean oil as a potential source of high temperature lubricants [J]. Industrial Crops and Products, 2002 (15): 247-254. ■