

有机碳酸酯清洁生产技术的进展

王伟 张方英 王童年

新疆至创新材料有限公司, 新疆 石河子 832000

[摘要] 有机碳酸酯作为一类重要的化合物, 在医药、聚合物工业、溶剂、化妆品和个人护理产品、农药等领域广泛地应用。其优异的生物相容性、可降解性以及多种化学反应活性, 使其成为科研和工业界关注的焦点。为满足不断增长的需求, 各种合成方法不断涌现, 从传统的光气法到现代的羰化法和环加成法, 这些方法为有机碳酸酯的合成提供了多样化的选择。在这样的背景下, 对有机碳酸酯合成方法的研究变得尤为重要。文章对目前有机碳酸酯合成方法的研究进展进行综述和分析, 为相关领域的研究提供参考和启示。

[关键词] 有机碳酸酯; 清洁生产技术; 合成方法; 环保

DOI: 10.33142/ect.v2i7.12737

中图分类号: TQ225.52

文献标识码: A

Research Progress on Clean Production Technology of Organic Carbonates

WANG Wei, ZHANG Fangying, WANG Tongnian

Xinjiang Zhichuang New Materials Co., Ltd., Shihezi, Xinjiang, 832000, China

Abstract: Organic carbonates, as an important class of compounds, are widely used in fields such as medicine, polymer industry, solvents, cosmetics and personal care products, pesticides, etc. Its excellent biocompatibility, biodegradability, and various chemical reactivity have made it a focus of attention in scientific research and industry. To meet the growing demand, various synthesis methods have emerged, ranging from traditional phosgene methods to modern carbonylation and cycloaddition methods, providing diverse choices for the synthesis of organic carbonates. In this context, research on the synthesis methods of organic carbonates has become particularly important. The article provides a review and analysis of the current research progress in the synthesis methods of organic carbonates, providing reference and inspiration for research in related fields.

Keywords: organic carbonates; clean production technology; synthesis method; environment protection

引言

在有机合成领域, 有机碳酸酯作为一类重要的化合物, 在医药、聚合物工业、溶剂、化妆品和个人护理产品、农药等领域的多样化用途, 使其成为研究人员关注的热点之一。有机碳酸酯不仅具有良好的生物相容性和可降解性, 还具有多种化学反应活性, 对有机碳酸酯合成方法的研究具有重要意义, 不仅可以拓展其在各个领域的应用, 还有助于促进有机合成领域的发展。

1 有机碳酸酯的性质

有机碳酸酯是一类具有碳酸酯基的有机化合物, 其性质多样而丰富。有机碳酸酯通常具有较好的溶解性, 能在常见的有机溶剂中溶解, 这使得它们在有机合成和聚合反应中被广泛应用。有机碳酸酯具有一定的稳定性, 能够在适当的条件下长时间储存而不发生分解, 这对于化学品的生产和储存至关重要。有机碳酸酯还表现出一定的反应活性, 能够参与多种有机反应, 例如酯化反应、加成反应等, 从而产生各种有机化合物。有机碳酸酯的分子结构中含有碳酸酯基, 使得其具有一定的电性和极性, 这对于其在化学反应中的活性和特殊性质起到了重要作用。

2 有机碳酸酯的用途

在医药领域, 有机碳酸酯作为药物合成的中间体, 通

过有机碳酸酯的合成反应, 可以构建出药物分子中的重要结构基团, 为后续的药物合成奠定基础。一些酯类药物如阿司匹林等就是有机碳酸酯的代表。这些药物通过在人体内的代谢过程中释放出有益的活性物质, 发挥着治疗疾病的作用。有机碳酸酯还可以作为药物的稳定剂、载体或改善药物的生物利用度。例如, 通过与其他药物分子结合形成酯化合物, 可以提高药物的水溶性或延长其在体内的半衰期, 从而增强药物的疗效和安全性。

2.1 聚合物工业

聚碳酸酯是一类重要的高分子材料, 具有优异的物理性能和化学稳定性, 因而在工业和日常生活中有着广泛的应用。有机碳酸酯作为聚碳酸酯的单体, 其聚合反应通常采用环保、高效的方法进行。通过合适的催化剂和反应条件, 有机碳酸酯可以与另一种单体(如环氧化合物、二醇等)发生酯交换反应, 形成聚碳酸酯链。这种聚合方法相对环保, 不产生有害副产物, 且反应条件温和, 适用于大规模生产^[1]。聚碳酸酯在聚合物具有优异的耐热性、耐腐蚀性和机械强度, 聚碳酸酯制品广泛应用于汽车工业、电子工业、建筑工程等领域。聚碳酸酯还被用作食品包装材料、医疗器械和日常用品等方面, 其安全性和可塑性使其成为一种理想的替代品。

2.2 溶剂

在溶剂领域,其良好的溶解性能和较低的毒性,使得它成为了多种有机合成反应的理想溶剂之一。有机碳酸酯可以溶解许多有机物质,包括脂肪族和芳香族化合物,同时也能溶解一些无机物质,有机碳酸酯还具有较低的挥发性和较高的沸点,使得在反应过程中能够提供相对稳定的反应条件。由于其对环境的友好性和较低的毒性,有机碳酸酯溶剂在绿色化学中备受青睐。例如,丙二酸二甲酯(DMC)作为一种有机碳酸酯溶剂,被广泛用于涂料、油墨、黏合剂等领域,取代了传统的有机溶剂,以减少对环境的污染和对人体健康的危害。除此之外,有机碳酸酯还可以作为萃取溶剂应用于化工工业中,用于从复杂混合物中分离纯化目标物质。总之,有机碳酸酯作为溶剂在有机合成、化工生产和绿色化学中具有重要的地位和广泛的应用前景,为各个领域的发展提供了有力的支持。

2.3 化妆品和个人护理产品

有机碳酸酯在化妆品中常被用作乳化剂,有助于将油性和水性成分混合均匀,形成稳定的乳液状产品,如乳霜、乳液等。有机碳酸酯也常被用作稠化剂,可增加产品的黏度和质地,使其更易于涂抹和使用,如面霜、护肤膏等。有机碳酸酯还具有一定的防腐性能,可以延长产品的保质期,减少细菌和霉菌的滋生,保证产品的安全性和稳定性。因此,在化妆品和个人护理产品中,有机碳酸酯常被用作乳液、面霜、护肤膏、洗发露、沐浴露等各种类型产品的主要配方成分之一,能够为产品提供良好的质地和稳定性,增强其使用体验,同时也有助于延长产品的保质期,从而受到了化妆品生产商和消费者的青睐。

2.4 农药领域

有机碳酸酯常被用作农药的活性成分或中间体。农药是用于保护农作物免受害虫、病原体和杂草的侵害的化学物质,而有机碳酸酯作为农药的主要成分之一,具有一定的毒杀活性,可以有效地抑制害虫和病原体的生长繁殖,从而保护农作物的生长和产量^[2]。有机碳酸酯也可以作为农药的中间体,通过有机碳酸酯的合成反应,可以制备出各种类型的农药,包括杀虫剂、除草剂、杀菌剂等,以满足不同农作物和不同病害的防治需求。有机碳酸酯作为农药的成分之一,其分解产物对环境和生物的毒性较低,相对环保,有利于农业的可持续发展。总之,有机碳酸酯在农药领域的应用为农业生产提供了重要的支持,有助于提高农作物的产量和质量,保障粮食安全,促进农业的可持续发展。

3 有机碳酸酯的合成方法

3.1 光气法合成有机碳酸酯

光气法是一种常用的有机碳酸酯合成方法,其原理是利用光气(二氧化碳)与醇在适当的条件下发生反应生成有机碳酸酯。光气作为碳源,与醇中的羟基发生酯化反应,

生成相应的有机碳酸酯。反应需要在相对较高的压力下进行,通常在几十至数百大气压的范围内,并且需要保持适宜的反应温度,一般在 $50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之间。这样的反应条件有助于提高反应速率和产物的收率,同时保证反应的进行。催化剂的选择对反应的效率和产物的选择性具有重要影响。常用的催化剂包括碱性金属盐类如碳酸钠、碳酸钾等,以及含锌、铅等金属的催化剂。这些催化剂能够促进反应的进行,提高产物的纯度和收率。该方法原料易得,反应操作相对简单,适用于多种类型的醇底物。因此,在工业生产中得到了广泛应用,尤其是用于生产一些高附加值的特殊有机碳酸酯。光气法合成有机碳酸酯反应需要较高的压力和温度,需要相应的反应设备和能源投入。光气作为反应原料具有一定的毒性和危险性,需要在操作中采取相应的安全措施,加强安全管理。总之,光气法合成有机碳酸酯是一种常用的合成方法,具有反应条件温和、产物纯度高等优点,适用于工业规模生产。

3.2 氧化羰化法合成有机碳酸酯

氧化羰化法是一种常用的合成有机碳酸酯的方法,其原理是利用氧气与醇或醛在催化剂的存在下进行氧化反应,生成相应的有机碳酸酯。在氧化羰化法合成有机碳酸酯的过程中,需要选择合适的催化剂。常用的催化剂包括过渡金属催化剂如铑、铑银合金等,以及含铅、锡等金属的催化剂,提高产物的选择性和收率。反应温度较为温和,一般在 $50^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之间。同时,需要一定的氧气供应,以保证氧化反应的进行。此外,反应通常需要在惰性气体的保护下进行,以防止氧化反应的副反应和产物的不纯度。氧化羰化法合成有机碳酸酯的优点之一是反应条件温和,反应过程相对安全稳定,产物的纯度较高。此外,该方法适用于多种类型的醇或醛底物,具有较好的通用性。因此,在工业生产中得到了广泛应用,特别是在制备高附加值的特殊有机碳酸酯方面。氧化羰化法合成有机碳酸酯,部分催化剂对于底物的选择性可能不够高,导致产物的纯度有所下降。反应需要氧气供应和适宜的温度条件,反应设备和条件相对较为复杂,需要相应的能源投入。总之,氧化羰化法是一种常用的合成有机碳酸酯的方法,具有反应条件温和、产物纯度高等优点,适用于工业规模生产。

3.3 直接羰化法合成有机碳酸酯

直接羰化法是一种常用的合成有机碳酸酯的方法,其原理是将醇直接与一氧化碳在酸性催化剂的存在下反应,生成相应的酯化产物。在直接羰化法合成有机碳酸酯的过程中,酸性催化剂的选择对反应效率和产物选择性具有重要影响。常用的酸性催化剂包括硫酸、氯化锌、氢氟酸等。这些催化剂能够促进反应的进行,提高产物的收率和纯度。反应温度较为温和,一般在 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 之间。同时,反应需要在一定的压力下进行,通常在几十至数百大气压的范围内。这样的反应条件有助于提高反应速率和产物的

收率。直接碳化法合成有机碳酸酯的优点之一是反应操作相对简单,原料易得,适用于多种类型的醇底物。此外,反应产物的纯度较高,产率较高,因此在工业生产中得到了广泛应用。直接碳化法合成有机碳酸酯,部分酸性催化剂对于底物的选择性可能不够高,导致产物的纯度有所下降。反应需要一氧化碳作为原料,而一氧化碳具有毒性和危险性,需要在操作中采取相应的安全措施,加强安全管理。总之,直接碳化法是一种常用的合成有机碳酸酯的方法,具有反应条件温和、操作简单等优点,适用于工业规模生产。

3.4 脒与醇的酯交换法合成有机碳酸酯

脒与醇的酯交换法是利用脒与醇在催化剂存在下发生酯交换反应,生成相应的有机碳酸酯。在脒与醇的酯交换法合成有机碳酸酯的过程中,通常选择一种或几种合适的脒和醇作为底物,并选择合适的催化剂。常用的催化剂包括碱性催化剂如碳酸钠、碳酸钾等,或是过渡金属催化剂如钛、锡等。这些催化剂能够促进反应的进行,提高产物的选择性和收率。脒与醇的酯交换法合成有机碳酸酯的反应通常需要在适宜的温度下进行,反应温度较为温和,一般在室温至 100℃ 之间。同时,反应需要在适当的溶剂中进行,以促进反应的进行,提高反应效率。脒与醇的酯交换法合成有机碳酸酯的优点之一是反应条件温和,操作相对简单,原料易得。此外,该方法适用于多种类型的醇和脒底物,具有较好的通用性。因此,在工业生产中得到了广泛应用,特别是在制备一些特殊有机碳酸酯方面^[3]。脒与醇的酯交换法,反应速率较慢,需要较长的反应时间,影响产物的生产效率。部分催化剂对于底物的选择性可能不够高,导致产物的纯度有所下降。

3.5 CO₂与环氧化合物的环加成法合成环状碳酸酯

CO₂与环氧化物利用环氧化物与 CO₂在催化剂的存在下发生环加成反应,生成环状碳酸酯。在 CO₂与环氧化合物的环加成法合成环状碳酸酯的过程中,需要选择合适的环氧化物和催化剂。常用的环氧化物包括环氧乙烷、环氧丙烷等,而常用的催化剂包括金属催化剂如锌、镍、钴等。CO₂与环氧化合物的环加成法合成环状碳酸酯的反应通常需要在适宜的温度和压力下进行。一般而言,反应温度较为温和,一般在室温至 100℃ 之间。同时,反应需要在适当的溶剂中进行,以促进反应的进行,提高反应效率。CO₂与环氧化合物的环加成法反应原料易得,操作相对简单,适用于多种类型的环氧化物,具有较好的通用性。因此,在工业生产中得到了广泛应用,特别是在制备环状碳酸酯类产品方面。CO₂与环氧化合物的环加成法,部分催化剂对于底物的选择性可能不够高,导致产物的纯度有所下降。反应需要一定的压力和温度条件,反应设备和条件相对较为复杂,需要相应的能源投入。总之,

CO₂与环氧化合物的环加成法是一种常用的合成环状碳酸酯的方法,具有操作简单、反应条件温和等优点,适用于工业规模生产。

3.6 CO₂与炔丙醇的羧化环化反应合成环碳酸酯

CO₂与炔丙醇的羧化环化反应利用炔丙醇与 CO₂在催化剂的存在下发生羧化环化反应,生成环碳酸酯。在 CO₂与炔丙醇的羧化环化反应合成环碳酸酯的过程中,需要选择合适的炔丙醇和催化剂。常用的炔丙醇包括丙炔醇等,而常用的催化剂包括过渡金属催化剂如钯、铑等。这些催化剂能够促进反应的进行,提高产物的选择性和收率。CO₂与炔丙醇的羧化环化反应合成环碳酸酯的反应通常需要在适宜的温度和压力下进行,反应温度较为温和,一般在室温至 100℃ 之间。同时,反应需要在适当的溶剂中进行,以促进反应的进行,提高反应效率。CO₂与炔丙醇的羧化环化反应合成环碳酸酯的优点之一是反应原料易得,操作相对简单。此外,该方法适用于多种类型的炔丙醇,具有较好的通用性。因此,在工业生产中得到了广泛应用,特别是在制备环碳酸酯类产品方面。CO₂与炔丙醇的羧化环化反应,部分催化剂对于底物的选择性可能不够高,导致产物的纯度有所下降。反应需要一定的压力和温度条件,反应设备和条件相对较为复杂,需要相应的能源投入。

4 结语

在有机碳酸酯的合成方法方面,各种方法都具有其独特的优点和适用范围。光气法、氧化羧化法、直接碳化法、脒与醇的酯交换法、CO₂与环氧化合物的环加成法以及 CO₂与炔丙醇的羧化环化反应等方法,各自在实验室研究和工业生产中都发挥着重要作用。这些方法的不断改进和优化为有机碳酸酯的合成提供了更多的选择和可能性,推动了有机合成领域的发展。随着对绿色、高效、可持续合成方法的需求不断增加,未来有机碳酸酯的合成技术将继续向着更加环保、高效的方向发展。有机碳酸酯作为一类重要的有机化合物,在医药、聚合物工业、溶剂、化妆品和个人护理产品、农药等领域都有着广泛的应用前景,其合成技术的不断进步将为相关领域的发展带来新的机遇和挑战。

【参考文献】

- [1]胡皓.功能化离子液体、无机盐催化合成有机碳酸酯[D].上海:华东师范大学,2023.
 - [2]阮佳伟,叶香珠,陈立芳,等.离子液体和低共熔溶剂催化二氧化碳合成有机碳酸酯的研究进展[J].化工进展,2022,41(3):1176-1186.
 - [3]姜南.二氧化碳一步转化合成有机碳酸酯的高效催化剂研究[D].河南:河南科技学院,2024.
- 作者简介:王伟(1985.12—),男,毕业于湘潭大学,化学工程与工艺专业,现就职于新疆至创新材料有限公司,技术主任,工程师。