

بهینه سازی سنتز اتیلن کربنات به عنوان حلال در الکترولیت باتری

هوشنگ ارژنگ و محمد جواد تقی زاده*

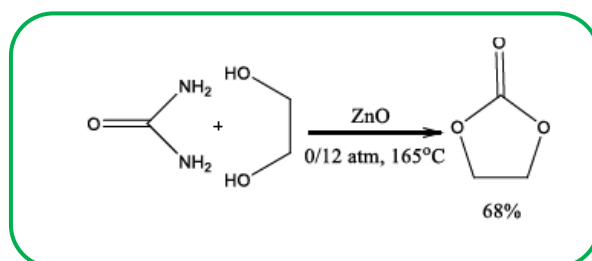
ایران، تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تاریخ پذیرش: ۲۷ مهر ۱۴۰۴

تاریخ دریافت: ۱۴ اردیبهشت ۱۴۰۴

چکیده: اتیلن کربنات یک کربنات آلیفاتیک حلقوی و زیست تخریب پذیر با سمیت کم است که کاربردهای زیادی در صنایع مختلف دارد. در این تحقیق، اتیلن کربنات با استفاده از اوره و اتیلن گلیکول سنتز شد. با بررسی اثر و نوع کاتالیست، روی اکسید به عنوان کاتالیست بهینه انتخاب شد. سپس دما، نسبت مواد واکنش دهنده و فشارهای کاهش یافته مختلف برای سنتز اتیلن کربنات بررسی شد. بهترین بازده در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس، نسبت اتیلن گلیکول به اوره ۱/۰۵:۱ و فشار کاهش یافته ۰/۱۲ اتمسفر انجام شد. روش خالص سازی در فشار کاهش یافته به دلیل خلوص بالاتر به عنوان بهترین روش انتخاب شد و اتیلن کربنات با بازده $1/6 \pm 68/4$ درصد و خلوص $99/7 \pm 0/6$ درصد سنتز شد. ساختار ترکیب سنتز شده، توسط طیف بینی زیرقرمز، طیف سنجی جرمی-کروماتوگرافی گازیو طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن شناسایی و تایید شدند.

کلید واژه: الکترولیت باتری، اتیلن کربنات، اوره، کربنات آلیفاتیک

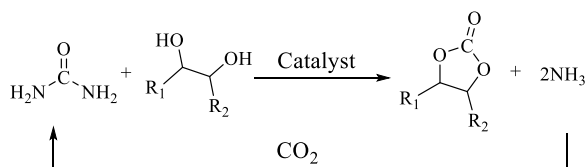


۱- مقدمه

آلیفاتیک و کربن دی سولفید نامحلول است، این ترکیب دارای چگالی ۱/۳۲ گرم بر سانتی متر مکعب، نقطه جوش ۲۴۸ درجه سلسیوس و دمای ذوب ۳۸/۵-۳۹ درجه سلسیوس است [۱]. از کاربردهای آن می‌توان به استفاده در تولید الیاف پلی اکریلونیتریل به عنوان تسریع کننده در رنگرزی و چاپ، افزودنی در سوخت، روانکاری و سیالات هیدرولیک اشاره کرد. اتیلن کربنات می‌تواند به عنوان مونومر برای سنتز پلی کربنات‌ها و همچنین برای جداسازی کربن دی اکسید مورد استفاده قرار گیرد. این ترکیب جزء اصلی الکترولیت باتری‌های لیتیوم یون است، پایداری شیمیایی الکترولیت برای ظرفیت شارژ، ایمنی باتری و عمر باتری بسیار مهم است به همین جهت از آن استفاده می‌شود [۲]. در سال

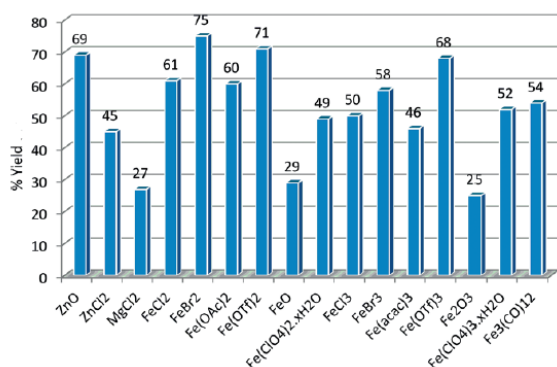
دلایل زیست محیطی و اقتصادی متعددی برای قرار گرفتن کربنات‌های آلی به عنوان یک ماده سنتزی با توجه به مصرف کربن دی اکسید در فرایند سنتز آن‌ها وجود دارد. همچنین در سال‌های اخیر، از کربنات‌های آلی به عنوان سوخت‌های جایگزین یاد شده است. پنج کربنات مهم آلی که بیشتر از همه مورد توجه قرار گرفته اند شامل دی متیل کربنات، دی اتیل کربنات، گلیسرول کربنات، پروپیلن کربنات و اتیلن کربنات هستند که کاربردهای گسترده‌ای برای این کربنات‌ها ذکر شده است [۱]. اتیلن کربنات یک کربنات حلقوی پنج عضوی مهم است که در الکل، اتر، استون، هیدروکربن‌های آروماتیک و اسید استیک محلول و در هیدروکربن‌های

کارگیری کاتالیست‌هایی با خواص اسیدی و بازی مانند اکسیدهای فلزی، روی اکسید، منیزیم کلرید و همچنین سایر سامانه‌های ناهمگن پیچیده گزارش شده است [۷ و ۸]. با این حال، بسیاری از این روش‌ها نیاز به یک سامانه با فشار کاهش یافته جهت حذف آمونیاک تولید شده برای تسریع فرآیند هستند. به این دلایل، بلر و همکاران به مطالعه کلی در مورد سنتز کربنات‌های آلی حلقوی و توسعه کاتالیست‌های جدید علاقه مند شدند. بلر یک سنتز پایدار جدید برای کربنات‌های حلقوی از اوره‌ها و دیول در حضور یک کاتالیست آهن سازگار با محیط زیست پیشنهاد کرد [۷] (شکل ۲).



شکل ۲. روش سنتز اتیلن کربنات از اوره با استفاده از کاتالیست.

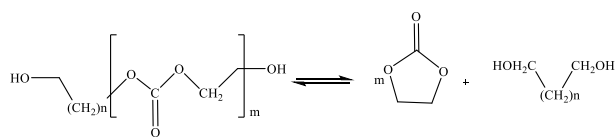
استفاده از یک کاتالیست آهن غیر سمی ارزان قیمت و در دسترس، این کار را به یک روش ساده و پایدار از ترکیب اوره تبدیل می‌کند. از این رو، بلر و همکاران این واکنش را با استفاده از انواع مختلف کاتالیست‌های مبتنی بر آهن به دلیل فراوانی فلز آهن و نیز ارزانی و غیر سمی بودن آن انجام دادند. که نتایج آن در (شکل ۳) گزارش شده است [۹].



شکل ۳. نتایج کاتالیست‌های بررسی شده در مورد سنتز اتیلن کربنات از اتیلن گلیکول و اوره.

۲۰۲۲ رودریگو و همکاران، از اتیلن کربنات در باتری‌های لیتیم بهره بردند و به نتایج جالبی دست یافتند، از جمله اینکه الکترولیت‌های باتری‌های یون-لیتیم حاوی اتیلن کربنات ثابت دی‌الکتریک بالایی دارند و به حلالیت یون لیتیم کمک می‌کنند و نیز به طور فعال در فاز الکترولیت جامد شرکت دارند. نقطه ذوب بالای اتیلن کربنات منجر به کاهش رسانایی یون لیتیم در دماهای زیر صفر می‌شود. در نتیجه الکترولیت حاوی اتیلن کربنات برای دمای پایین مشکل ساز است [۳]. عملیات موفق باتری یون-لیتیم به شبکه پیچیده‌ای از فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی بستگی دارد که باید به طور هماهنگ عمل کنند. در نتیجه، تغییر یک جنبه از طراحی باتری بدون تأثیرگذاری بر بسیاری دیگر به سختی امکان پذیر است. این امر به ویژه برای الکترولیت‌های مایع غیرآبی مورد استفاده در باتری‌های یون-لیتیم که تقریباً با تمام سطح داخلی تماس دارند، صادق است. اخیراً کربنات‌های حلقوی به عنوان معرف‌های مایع سازی جدید به منظور ایجاد یک روش مایع سازی سریع برای تبدیل ضایعات لیگوسولوزی به مواد شیمیایی مفید مورد استفاده قرار گرفته اند. مواد لیگوسولوزی مانند چوب و سلولز با استفاده از اتیلن کربنات یا پروپیلن کربنات در حضور کاتالیست اسیدی، مایع می‌شوند [۴].

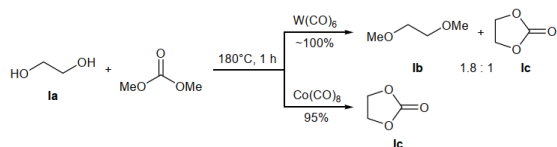
در اوایل دهه ۱۹۳۰ میلادی، اولین کربنات‌های حلقوی توسط کارودرز و همکاران از پلی کربنات‌های خطی در دمای محیط سنتز شد (شکل ۱) [۵].



شکل ۱. سنتز اتیلن کربنات از پلی کربنات‌های خطی.

برای سنتز اتیلن کربنات چندین روش کاتالیستی تا به امروز گزارش شده است. علاوه بر این، از اپوکسیدها نیز می‌توان برای سنتز اتیلن کربنات استفاده کرد، اما از جمله معایب اپوکسیدها می‌توان به سمی بودن و کنترل دشوار آن‌ها اشاره کرد. یک رویکرد جایگزین برای سنتز کربنات‌های حلقوی، استفاده از روش اوره و اتیلن گلیکول است. که عموماً از منابع تجدید پذیر در دسترس زیستی هستند [۶]. این مزایا پاتل و همکاران را بر آن داشت تا تحقیقات خود را بر روی واکنش دیول‌ها با اوره و انواع کاتالیست متمرکز کنند. تاکنون گزارش‌های متنوعی از به

واکنشی مشابه با این واکنش در حضور $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ به عنوان کاتالیست منجر به سنتز ۱،۳-دیوکسولان-۲-ان می‌گردد. در این واکنش، دی متیل کربنات به صورت اضافی استفاده شده است، زیرا به طور همزمان به عنوان ماده اولیه و حلال عمل می‌کند (شکل ۶).



شکل ۶. سنتز اتیلن کربنات از دی متیل کربنات و اتیلن گلیکول.

۲- روش های تجربی و تئوری

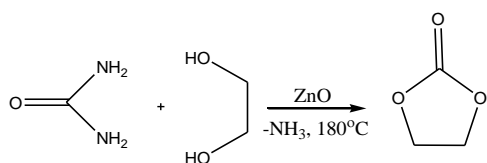
۱-۲- مواد اولیه و دستگاه

همه مواد مورد استفاده از شرکت های مرک و سیگما آلد ریچ تهیه شدند. برای مشخصه یابی از دستگاه طیف-سنجی رزونانس مغناطیس هسته بروکر 400MHz در حلال CDCl_3 استفاده شد. طیف های زیر قرمز با استفاده از دستگاه پریکن-المر مدل اسپکتروم ۱۰۰ ثبت شدند.

۲-۲- سنتز اتیلن کربنات با استفاده از ماده اولیه اوره و

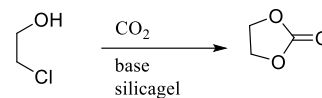
اتیلن گلیکول

روش انتخابی سنتز اتیلن کربنات همان طور که در (شکل ۷) آورده شده است، شامل استفاده از ماده اولیه اوره، اتیلن گلیکول و کاتالیست روی اکسید برای سنتز اتیلن کربنات است. برای سنتز اتیلن کربنات از مواد اولیه گفته شده، عوامل مختلفی تاثیرگذار هستند از جمله نوع مواد اولیه و درصد خلوص این مواد، نوع کاتالیست، نسبت مواد اولیه و نسبت کاتالیست، دمای واکنش، زمان انجام واکنش، میزان فشار کاهش یافته و با توجه به اینکه آزمایش در شرایط فشار کاهش یافته انجام می‌شود، نوع سامانه طراحی شده برای انجام واکنش از عوامل تاثیرگذار هست.



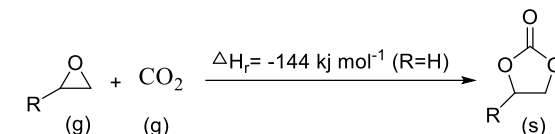
شکل ۷. سنتز اتیلن کربنات با استفاده از ماده اولیه اوره و اتیلن گلیکول.

در سال ۲۰۲۰ لیوبیموف و همکاران طی یک سنتز سبز، ساده و اقتصادی اتیلن کربنات را از ۲-کلرواتانول در حضور کربن دی اکسید و استفاده از سیلیکاژل به عنوان کاتالیست به دست آوردند (شکل ۴) [۱۰].



شکل ۴. سنتز اتیلن کربنات از ۲-کلرواتانول.

کربنات های حلقوی به صورت تجاری از واکنش بین کربن دی اکسید و اپوکسیدها تولید می‌شوند (شکل ۵) [۱۱].



شکل ۵. سنتز کربنات های حلقوی از واکنش بین کربن دی اکسید و اپوکسید.

واکنش کربن دی اکسید و اپوکسید برای سنتز کربنات های حلقوی نظیر اتیلن کربنات واکنشی بسیار گرماتر است. از این رو این واکنش خودبه خود اتفاق نمی افتد و نیاز به کاتالیست دارد. کاتالیست هایی که در حال حاضر به صورت تجاری استفاده می‌شوند، نمک های چهارتایی آمونیوم هستند که فعالیت کاتالیستی نسبتاً کمی دارند. در نتیجه، سنتز کربنات های حلقوی باید در دماها و فشار های بالا انجام شود. کاتالیست های فعال تری نظیر روی اکسید نیز برای سنتز کربنات های حلقوی وجود دارد که سنتز کربنات های حلقوی در دمای اتاق و فشار اتمسفر را ممکن می‌سازند.

دی متیل کربنات به عنوان یک واکنشگر سبز شناخته می‌شود که به طور گسترده به عنوان حلال آلی در سنتز آلکیل و آریل کربنات ها و در فرآیندهای متیل دار کردن و کربونیل دار کردن در ساخت ایزوسیانات ها، کاربامات ها و پلی کربنات ها استفاده می‌شود. از این رو فوروکوا و همکاران از دی متیل کربنات به عنوان ماده اولیه برای سنتز اتیلن کربنات بهره بردند [۱۲]. واکنش دی متیل کربنات با اتیلن گلیکول در حضور $\text{W}(\text{CO})_6$ در ۱۸۰ درجه سلسیوس منجر به سنتز ۱،۳-دی متوکسی اتان و ۱،۳-دی اکسولان-۲-ان با نسبت ۱/۸ به ۱ شد.

تشکیل حباب از مخلوط واکنش قابل مشاهده بود. ابتدا دمای حمام روغن به دمای ۱۳۰ درجه رسید و پمپ کاهش یافته روشن شد سپس دما به ۱۴۰ درجه سلیسیوس رسید و به مدت ۳ ساعت تحت فشار کاهش یافته ۰.۱۲ atm همزده شد. پس از سرد شدن، مخلوط واکنش از کاغذ صافی عبور داده شد. به این ترتیب کاتالیست و اوره باقی مانده جداسازی گردید. سپس به مخلوط واکنش کلروفرم اضافه شد. با اضافه شدن کلروفرم مخلوط باقی مانده دو فازی شد. اتیلن کربنات در کلروفرم حل می‌شود ولی اتیلن گلیکول نامحلول است. در نهایت با جداسازی فاز آلی و حلال پرانی، اتیلن کربنات با بازده $29/6 \pm 2/5$ و خلوص $86/0 \pm 2/0$ درصد به دست آمد. همزده شد. پس از سرد شدن، مخلوط واکنش از کاغذ صافی عبور داده شد. به این ترتیب کاتالیست و اوره باقی مانده جداسازی گردید. سپس به مخلوط واکنش کلروفرم اضافه شد. با اضافه شدن کلروفرم مخلوط باقی مانده دو فازی شد. اتیلن کربنات در کلروفرم حل می‌شود ولی اتیلن گلیکول نامحلول است. در نهایت با جداسازی فاز آلی و حلال پرانی، اتیلن کربنات با بازده $29/6 \pm 2/5$ و خلوص $86/0 \pm 2/0$ درصد به دست آمد.

کروماتوگرام گازی-طیف جرمی اتیلن کربنات

کروماتوگرام گازی-طیف جرمی نمونه ردیف ۱ (جدول ۱) در شکل ۸ نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشخص است، پیک مربوط به ترکیب اتیلن کربنات در زمان بازداری $4/3$ دقیقه و در زمان بازداری $5/7$ دقیقه پیک مربوط به ۲-اکسازولیدون ظاهر شده‌اند، که بخش مهمی از ناخالصی را با $8/0 \pm 0/5$ درصد تشکیل می‌دهد. ناخالصی مهم دیگر هم در زمان بازداری $3/6$ دقیقه با جرم یون مولکولی $90 (m/z)$ ظاهر شد، اما شناسایی نشد. سایر ناخالصی‌های در مجموع کمتر از ۱ درصد بودند.

جدول ۱. سنتز اتیلن کربنات با استفاده از اوره و اتیلن گلیکول در فشار ۰/۱۲ اتمسفر، دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۳ ساعت*

اتیلن گلیکول (%)	محصول جانبی اکسازولیدون و مشتقات (%)	نقطه ذوب (°C)	بازده (%)	خلوص (%)	نسبت مواد اولیه: کاتالیست	کاتالیست	آزمایش
-	$8/0 \pm 0/5$	-	$29/6 \pm 2/5$	$86/0 \pm 2/0$	۰/۰۷	ZnO	۱
$6/0 \pm 0/1$	$1/0 \pm 0/2$	۳۴	$54/3 \pm 4/0$	$89/0 \pm 3/5$	۰/۰۷	ZnO	۲
$6/0 \pm 0/3$	$1/0 \pm 0/1$	۳۴	$60/0 \pm 0/5$	$90/0 \pm 2/0$	۰/۱۴	ZnO	۳
$4/0 \pm 0/1$	-	۳۴	$69/6 \pm 1/5$	$93/0 \pm 3/0$	۰/۲۰	ZnO	۴
$3/7 \pm 0/2$	$0/64 \pm 0/1$	-	$75/3 \pm 2/5$	$59/0 \pm 4/0$	۰/۲۰	ZnCl ₂	۵
$9/8 \pm 0/4$	$3/0 \pm 0/3$	-	$57/6 \pm 2/5$	$82/0 \pm 3/0$	۰/۱ + ۰/۱	MgO	۶
						ZnO	

۳-۲- سنتز اتیلن کربنات با استفاده از ماده اولیه اوره و اتیلن گلیکول

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری یک دهانه، ۱۱ گرم (۱۸۳ میلی مول) اوره و ۱۱/۹۰ گرم (۱۹۲ میلی مول) اتیلن گلیکول و ۳/۱۶ گرم (۱۳ میلی مول) کاتالیست روی اکسید (Zinc oxide CAS 1314-13-2) با هم مخلوط شدند. این بالن حاوی مخلوط واکنش به وسیله مبرد تقطیر به بالن مجزای دیگری متصل شد. مخلوط واکنش ۶/۵ ساعت در دمای ۱۶۵ درجه سلیسیوس و فشار کاهش یافته ۰/۱۲ اتمسفر به هم زده شد. در ادامه برای جداسازی اتیلن کربنات از سایر محصولات جانبی، دمای مخلوط واکنش تا دمای ۱۸۰ درجه سلیسیوس افزایش داده شد. اتیلن کربنات به دلیل داشتن نقطه جوش پایین تر نسبت به سایر ناخالصی‌ها، زودتر بخار شده و با استفاده از پمپ خلا که به مبرد تقطیر متصل بود به سمت بالن دیگر هدایت و در آنجا مایع و جمع آوری شد. در پایان اتیلن کربنات با بازده ۶۸ درصد و خلوص ۹۹/۷ درصد سنتز شد.

GC-MS: retention time: 4.4 min; (m/z) (%), 43 (100), 44 (45), 56 (1), 58 (15), 73 (3), 88 (93), 89 (4).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی سنتز اتیلن کربنات با استفاده از اتیلن کربنات

۳-۱-۱- بررسی روش سنتز اتیلن کربنات با استفاده از ماده اولیه اوره و اتیلن گلیکول (ردیف ۱ جدول ۱). در این آزمایش با توجه به منابع مطالعاتی شروع از نسبت یک به یک مواد اولیه و نسبت چهارده به یک مواد اولیه و کاتالیست انجام شد. آزمایش با ۱۱ گرم اوره و ۱۱/۲ گرم اتیلن گلیکول در حضور ۱ گرم کاتالیست ZnO انجام شد. با شروع واکنش خروج گاز آمونیاک و

مخلوط واکنش تا دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس افزایش داده شد تا اتیلن کربنات با استفاده از پمپ خلا به سمت بالن دیگر هدایت و در آنجا به صورت مایع جمع آوری شود.

۳-۱-۴- بررسی روش جداسازی و خالص سازی.

در این آزمایش از سامانه تقطیر در شرایط کاهش یافته برای جداسازی اتیلن کربنات استفاده شد. اتیلن کربنات به راحتی از کاتالیست و اوره واکنش نداده، جدا شد. سامانه تقطیر در شرایط کاهش یافته به سهولت جداسازی کمک شایانی کرد و سبب افزایش خلوص به $۳/۵ \pm ۸۹/۰$ درصد و بازده به $۴/۰ \pm ۵۴/۳$ درصد شد. نقطه ذوب نمونه دمای ۳۴ درجه سلسیوس را نشان داده است، این تفاوت با نقطه ذوب اتیلن کربنات خالص موجود در نمونه سنتز شده است.

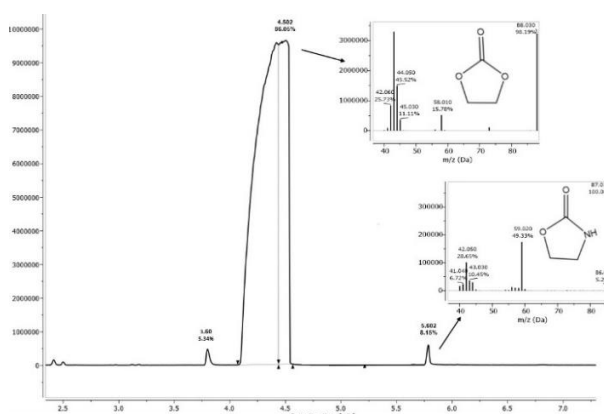
۳-۱-۵- بررسی کروماتوگرام گازی-طیف جرمی

اتیلن کربنات سنتز شده با روش تقطیر. کروماتوگرام گازی-طیف جرمی نمونه ردیف ۲ در جدول ۱ در شکل ۹ نشان داده شده است. همان طور که در کروماتوگرام گازی-طیف جرمی مشخص است، تعداد پیک هایی که در این طیف ظاهر شده از طیف آزمایش قبل بیشتر است ولی خلوص و بازده نسبت به آزمایش قبل بیشتر شده است. از بین پیک های ظاهر شده، سه پیک در زمان های بازداری ۲/۱۶، ۴/۳ و ۵/۷ دقیقه به ترتیب مربوط به اتیلن گلیکول، اتیلن کربنات و ۲-اکسازولیدون، شناسایی شدند. کروماتوگرام گازی-طیف جرمی مقدار اتیلن گلیکول را $۰/۱ \pm ۶/۰$ درصد نشان داد. در ضمن مقدار ۲-اکسازولیدون از $۰/۵ \pm ۸/۰$ درصد در آزمایش قبل به $۰/۲ \pm ۱/۰$ درصد کاهش پیدا کرده است. با توجه به این که به همراه محصول، مقداری اتیلن گلیکول وجود دارد، باید شرایط واکنش را بهینه کرد تا واکنش به صورت کامل انجام شود. همچنین، سامانه آزمایش را به شکلی طراحی کرد که اگر ۲-اکسازولیدون تشکیل شد به وسیله پمپ خلا، مکش نشود و محصول را آلوده نکند.

۳-۱-۶- تأثیر کاتالیست. جهت بهینه سازی، نسبت

مولی کاتالیست مصرفی به $۰/۱۴$ افزایش یافت. بررسی کروماتوگرام گازی-طیف جرمی نشان داد که خلوص افزایش ناچیزی نسبت به آزمایش شماره ۲ در جدول ۱ داشته و به $۲/۰ \pm ۹۰/۰$ درصد رسیده اما بازده واکنش تا $۰/۵ \pm ۶۰/۰$ درصد افزایش یافت. در آزمایش بعد از کاتالیست $ZnCl_2$ با همان نسبت مولی ($۰/۱۴$) استفاده شد. بررسی کروماتوگرام گازی-طیف

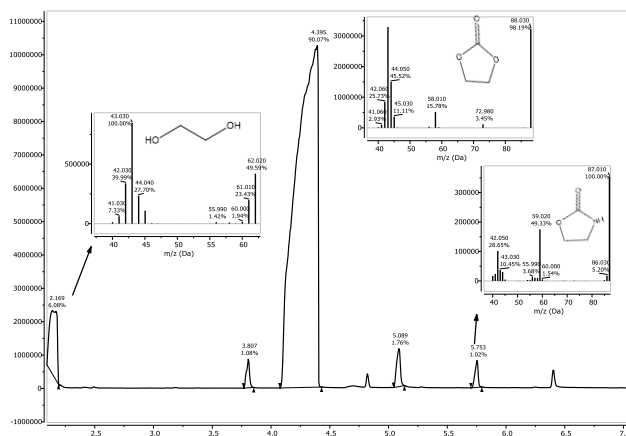
بنابراین، محصول واکنش در جداسازی با روش حلال آلی با خلوص $۲/۰ \pm ۸۶/۰$ درصد همراه شد. ناخالصی مهمی مانند ۲-اکسازولیدون در کروماتوگرام گازی-طیف جرمی تشخیص داده شد. با توجه به خلوص و بازده پایین، روش جداسازی با حلال کارایی لازم را ندارد زیرا هم سبب شد تمام ۲-اکسازولیدون تشکیل شده وارد محصول شود و هم به دلیل حلالیت اتیلن کربنات در اتیلن گلیکول مقداری از محصول در اتیلن گلیکول محلول ماند و وارد فاز آلی نشد و این مورد سبب بازده پایین واکنش شد.



شکل ۸. کروماتوگرام گازی-طیف جرمی اتیلن کربنات واکنش ردیف ۱ (جدول ۱).

۳-۱-۳- سنتز اتیلن کربنات و خالص سازی آن با

تقطیر در فشار کاهش یافته (ردیف ۲ جدول ۱). با توجه به نتایج آزمایش قبل مقادیر استفاده شده ثابت باقی ماند، در این آزمایش روش خالص سازی تغییر کرد. از آنجا که حدواسط ۲-اکسازولیدون و سایر موارد فاصله زیادی به لحاظ نقطه جوش با اتیلن کربنات دارند، اتیلن کربنات که نقطه جوش پایین تری دارد را می توان با طراحی یک سامانه تقطیر مناسب از اوره، کاتالیست و ۲-اکسازولیدون جداسازی نمود. اتیلن گلیکول و ۲-هیدروکسی کاربامات که دمای جوش پایین تری از اتیلن کربنات دارند را می توان با بهینه کردن سایر شرایط واکنش (دما، فشار، نسبت مواد واکنش دهنده، طول میرد و ..) به اتیلن کربنات تبدیل کرد، تا بازده و خلوص بالاتر حاصل شود. بالن حاوی مخلوط واکنش به وسیله میرد تقطیر به بالن مجزای دیگری متصل شد. مخلوط واکنش ۳ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سلسیوس به هم زده شد. در ادامه برای جداسازی اتیلن کربنات از سایر محصولات جانبی، دمای

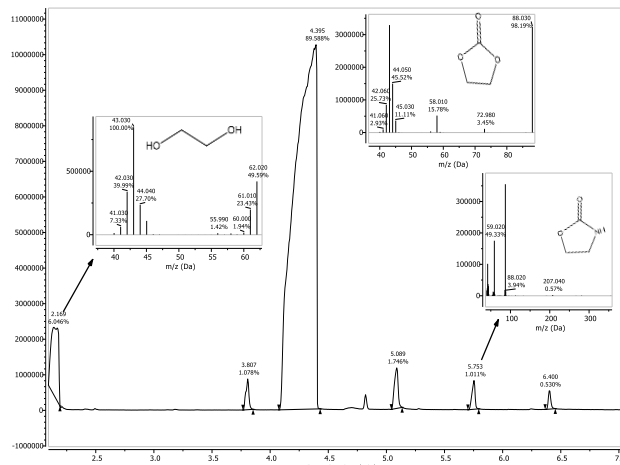


شکل ۱۰. کروماتوگرام گازی-طیف جرمی حاصل از دو برابر کردن کاتالیست ردیف ۳ (جدول ۱).

در شکل ۱۱ کروماتوگرام گازی-طیف جرمی حاصل از سنتز اتیلن کربنات با کاتالیست $ZnCl_2$ آورده شده است. پیک مربوط به اتیلن کربنات در زمان بازداری $4/35$ دقیقه نشان دهنده خلوص $94/0 \pm 4/0$ درصد می‌باشد. در زمان بازداری $5/71$ دقیقه، پیک مربوط به ۲-اکسازولیدون قابل مشاهده است. شکل ۱۲ کروماتوگرام گازی-طیف جرمی حاصل از کاتالیست $(MgO + ZnO)$ را نشان می‌دهد. همان طور که در شکل مشخص است، در زمان بازداری $2/1$ دقیقه اتیلن گلیکول و در زمان بازداری $4/1$ دقیقه ترکیب اتیلن کربنات با خلوص $82/0 \pm 3/0$ دقیقه ظاهر شده است. در زمان بازداری $4/7$ دقیقه یکی از مشتقات ۲-اکسازولیدون، یعنی ۳- (۲-هیدروکسی اتیل)-۲-اکسازولیدینون ظاهر شده است. تشکیل مشتقات ۲-اکسازولیدون به معنی این است که در مدت زمان انجام آزمایش، ۲-اکسازولیدون تشکیل شده و با اتیلن گلیکول موجود در بالن واکنش داده است.

۳-۱-۸- بررسی سازوکار سنتز اتیلن کربنات و محصولات جانبی با استفاده از ماده اولیه اوره و اتیلن گلیکول. اتیلن گلیکول طی دو مرحله با اوره وارد واکنش می‌شود که با خروج دو مول گاز آمونیاک منجر به تشکیل محصول اصلی اتیلن کربنات می‌شود. در صورتی که به جای حذف آب دوم، حذف آمونیاک اتفاق بیفتد، محصول جانبی ۲-اکسازولیدون تشکیل خواهد شد و در صورت تراکم مجدد اکسازولیدون با اتیلن گلیکول، محصول جانبی اتیل هیدروکسی آن سنتز می‌گردد که ناخالصی واکنش محسوب شده و ناخواسته است.

جرمی خلوص اتیلن کربنات را تا $94/0 \pm 4/0$ درصد و بازده واکنش را $75/3 \pm 2/5$ درصد نشان داد. همچنین از ترکیب دو نوع کاتالیست $(MgO + ZnO)$ با نسبت مولی یک به یک $(0/07 + 0/07)$ در آزمایش استفاده شد. اتیلن کربنات با خلوص $82/0 \pm 3/0$ و بازده $57/6 \pm 2/5$ درصد سنتز شد.



شکل ۹. کروماتوگرام گازی-طیف جرمی اتیلن کربنات مربوط به ردیف ۲ (جدول ۱).

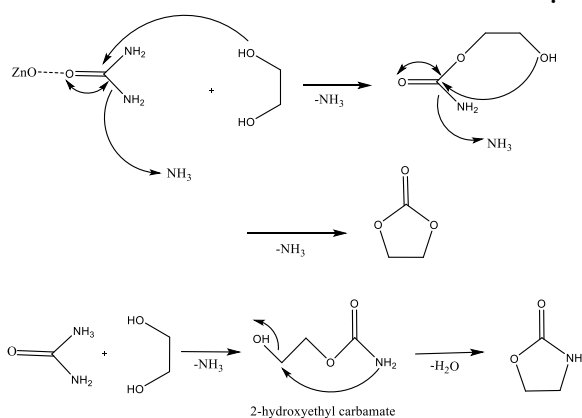
۳-۱-۷- بررسی کروماتوگرام گازی-طیف جرمی اتیلن کربنات در سامانه تقطیر (تأثیر کاتالیست ردیف ۳، ۴ و ۵ و ۶ جدول ۱). همان‌طور که در شکل ۱۰ مشخص است، پیک مربوط به اتیلن گلیکول در زمان بازداری $2/1$ دقیقه و اتیلن کربنات در زمان بازداری $4/13$ دقیقه ظاهر شده است که دارای خلوص $90/0 \pm 2/0$ درصد می‌باشد. همچنین پیک مربوط به ۲-اکسازولیدون در زمان بازداری $5/7$ دقیقه ظاهر شده است. با افزایش کاتالیست به میزان ۲۰ درصد در آزمایش ردیف ۴ جدول ۱ در خلوص اتیلن کربنات تغییر خاصی حاصل نشد و فقط به بازده واکنش افزوده شد. مقایسه آزمایش‌های ردیف ۲، ۳ و ۴ نشان داد که مقدار کاتالیست تأثیر زیادی روی درصد خلوص ندارد و بیشتر بر بازده واکنش تأثیر دارد. بنظر می‌رسد مقدار ناخالصی‌ها تحت تأثیر مجموعه‌ای از شرایط کاتالیست، دمای واکنش، زمان و فشار کاهش یافته باشد که در ادامه باید مجموعه این عوامل با هم کنترل شوند تا خلوص مورد نظر حاصل شود.

جدول ۲. بررسی اثر دما در حضور ۲۰ درصد مولی از کاتالیست ZnO در فشار ۰/۱۲ اتمسفر*

آزمایش	زمان (h)	دما (°C)	خلوص (%)	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)	محصول جانبی ۲-اکسازولیدون (%)	اتیلن گلیکول (%)
۱	۳	۱۴۰	۸۰/۰ ± ۱/۰	۶۰/۰ ± ۰/۰	-	۴/۰ ± ۱/۰	۶/۶ ± ۰/۳
۲	۴/۵	۱۵۰	۹۶/۹ ± ۰/۷	۶۰/۰ ± ۰/۷	۳۶/۳	۰/۳۰ ± ۰/۱	-
۴	۶/۵	۱۶۰	۹۹/۰ ± ۰/۸	۵۰/۰ ± ۰/۴	۳۸	-	-
۶	۶/۵ >	۱۷۰	-	-	-	-	-
۷	۶/۵	۱۶۰	۹۹/۴ ± ۰/۶	۵۰/۱ ± ۰/۴	۳۸	۰/۷ ± ۰/۲	-

* مقادیر بصورت mean ± SD (N=2) گزارش شده اند.

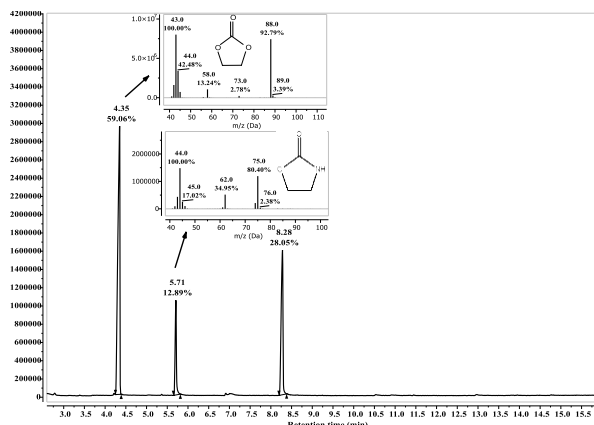
گازی-طیف جرمی مشخص شد اتیلن کرینات با خلوص ۹۶/۹ ± ۰/۷ درصد و بازده ۶۰/۰ ± ۰/۷ درصد سنتز شد.



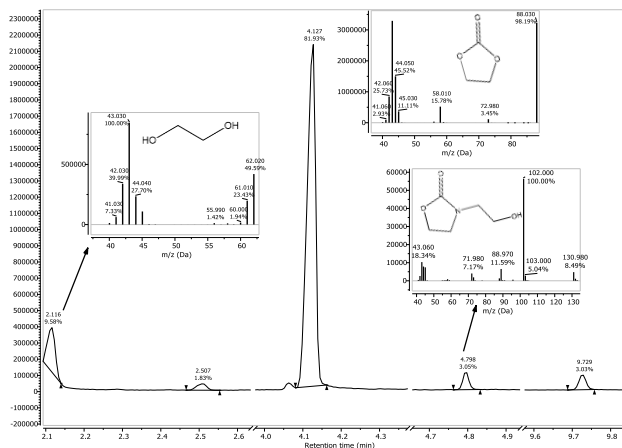
شکل ۱۳. سازو کار سنتز اتیلن کرینات و محصولات جانبی با استفاده از واکنش اوره و اتیلن گلیکول.

۳-۱-۱۰- بررسی کروماتوگرام گازی-طیف جرمی اتیلن کرینات با بهینه سازی دما ردیف ۲ (جدول ۲). همان طور که در شکل ۱۴ مشخص است، پیک مربوط به این ترکیب در زمان بازداری ۴/۳۲ دقیقه ظاهر شده است و نشان دهنده خلوص ۹۶/۹ ± ۰/۷ درصد می باشد. بنابراین، با افزایش دما ناخالصی های کمتری تولید شدند و همچنین بازده واکنش و درصد خلوص افزایش پیدا کرد. با مشاهده طیف به دست آمده از دستگاه، مشخص شد که اتیلن گلیکول در نمونه وجود ندارد.

۳-۱-۱۱- بهینه سازی دما در سنتز اتیلن کرینات (ردیف ۴ جدول ۲). برای رسیدن به بالاترین خلوص با توجه به نتیجه آزمایش های قبل در سامانه تقطیر و دمای واکنش تغییراتی اعمال شد. تغییر خلوص بیش از ۹۶ درصد به مراتب سخت تر خواهد بود و لذا چندین مورد



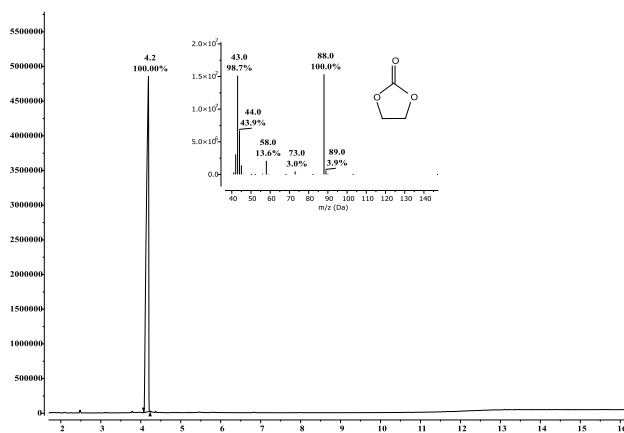
شکل ۱۱. کروماتوگرام گازی-طیف جرمی حاصل از تغییر کاتالیست ZnCl₂ ردیف ۵ (جدول ۱).



شکل ۱۲. کروماتوگرام گازی-طیف جرمی حاصل از ترکیب کاتالیست MgO + ZnO ردیف ۶ (جدول ۱).

۳-۱-۹- سنتز اتیلن کرینات با افزایش دما ردیف ۲ (جدول ۲). اثر دما در این واکنش با افزایش دما به ۱۵۵ درجه سلسیوس بررسی شد. مواد واکنش دهنده با نسبت یک به یک و ۲۰ درصد مولی از کاتالیست ZnO با هم واکنش دادند. زمان واکنش نیز به ۴/۵ ساعت افزایش یافت. در پایان واکنش و با بررسی کروماتوگرام

۵۰ درصد شد. همچنین، واکنش در دمای ۱۷۰ درجه سلسیوس انجام شد ولی علی رغم زمان بیشتر نسبت به آزمایش‌های قبل، واکنش کامل انجام نشد.



شکل ۱۵. کروماتوگرام گازی-طیف جرمی اتیلن کربنات ردیف ۴ (جدول ۲).

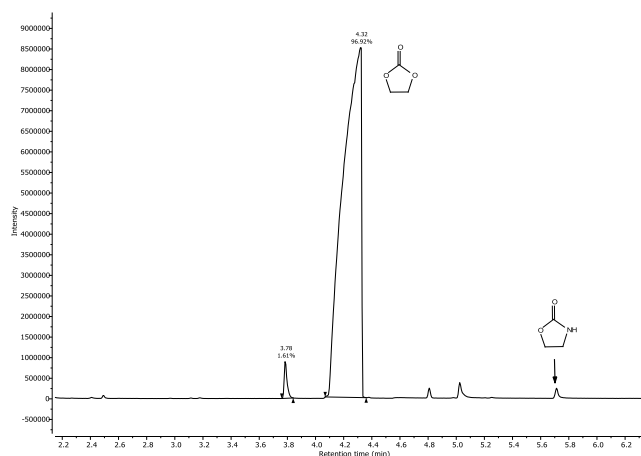
۱-۳-۱۳- سنتز اتیلن کربنات با میرد ستون تماس

دهنده ردیف ۷ (جدول ۲). با توجه به سنتز اتیلن کربنات با خلوص >۹۹ درصد و بازده پایین در دو آزمایش، سامانه آزمایش دستخوش تغییر قرار داده شد تا با حفظ خلوص به بازده بالاتری دست پیدا کنیم. برای این منظور، باید سامانه طوری باشد که اتیلن گلیکول و اوره زمان بیشتری جهت سنتز اتیلن کربنات با هم در تماس باشند. در این آزمایش از ستون تماس دهنده به عنوان میرد استفاده شد تا اتیلن گلیکول که بخار شده و به وسیله پمپ وارد میرد می‌شود، از طریق تماس بیشتر با ستون و دندانه‌های داخل ستون سرد شده و به بالن آزمایش برگردد. کروماتوگرام گازی-طیف جرمی خلوص اتیلن کربنات را >۹۹ درصد نشان داده، اما بازده واکنش از ۵۰ درصد کمتر بود.

۱-۳-۱۴- بررسی کروماتوگرام گازی-طیف جرمی

اتیلن کربنات با ستون تماس‌دهنده ردیف ۷ (جدول ۲). همان‌طور که در شکل ۱۶ نشان داده شده است، پیک مربوط به اتیلن کربنات در زمان بازداری ۳/۴ دقیقه و پیک مربوط به ۲-اکسازولیدون در زمان بازداری ۵/۷ دقیقه نمایان شده است.

سامانه مورد آزمایش و بررسی قرار گرفت در نهایت با توجه به وسایل موجود در آزمایشگاه یک سامانه تقطیر جدید ایجاد شد که طول بیشتری نسبت به آزمایش قبل دارد. با توجه به اثر دما در رسیدن به خلوص $96/9 \pm 0/7\%$ در آزمایش ردیف ۲ (جدول ۲) در این آزمایش دما به ۱۶۵ درجه سلسیوس افزایش داده شد، از طرفی بالا بودن دما سبب می‌شود اتیلن گلیکول بیشتر توسط سامانه کاهش یافته به بالن محصول مکیده شود، طول میرد به ۴۵ سانتی متر افزایش داده شد، و همچنین زمان انجام واکنش با توجه به تست کریستال شدن به ۶/۵ ساعت افزایش داده شد. با اندازه‌گیری نقطه ذوب نمونه سنتز شده مشخص شد نقطه ذوب آن ۳۸ درجه سلسیوس است. آنالیز کروماتوگرام GC و طیف جرمی خلوص $99/4 \pm 0/6\%$ را نشان داد همچنین بازده واکنش $50/1 \pm 0/4\%$ شد. ظاهر کریستال‌های تشکیل شده کاملاً خشک و با درصد خلوص ۹۲٪ و ۹۶٪ بوده است.



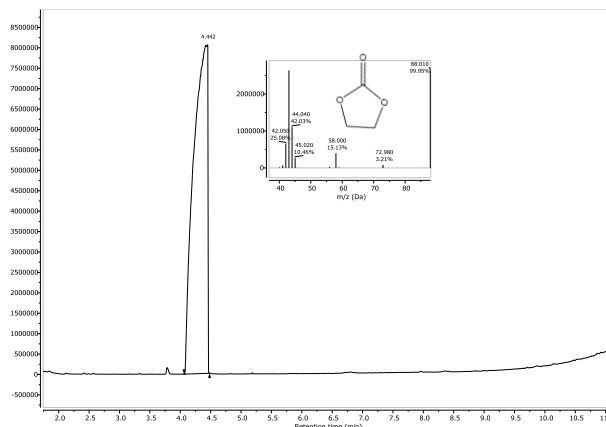
شکل ۱۴. کروماتوگرام گازی-طیف جرمی اتیلن کربنات ردیف ۲ (جدول ۲).

۱-۳-۱۲- بررسی کروماتوگرام گازی-طیف جرمی

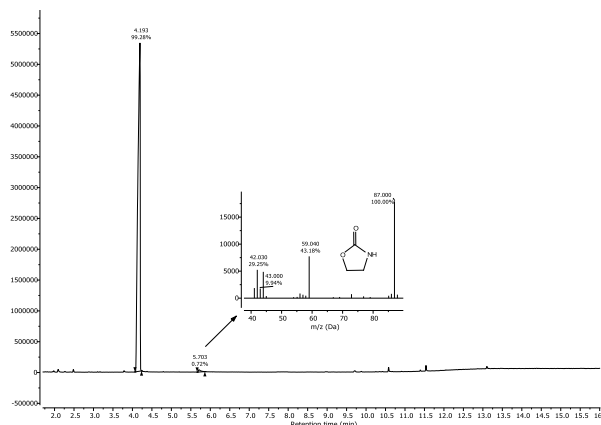
اتیلن کربنات با بهینه سازی دما (ردیف ۴ جدول ۲). همان‌طور که در شکل ۱۵ مشخص است، پیک مربوط به این ترکیب در زمان بازداری ۴/۲ دقیقه ظاهر شده است و پیک‌های ۲-اکسازولیدون و سایر ناخالصی‌ها به طور کامل حذف شده و مشاهده نمی‌شوند. همچنین خلوص $99/4 \pm 0/6\%$ درصد در این آزمایش به ثبت رسید. برای رسیدن به بازده بالاتر با حفظ خلوص به دست آمده، واکنش را با همان شرایط را دوباره تکرار کردیم. خلوص مورد نظر حاصل شد (>۹۹) اما بازده واکنش حدوداً

۳-۱-۱۶- بهینه سازی نسبت استفاده شده از مواد واکنش دهنده. بهینه سازی نسبت مواد واکنش دهنده جهت بالا بردن بازده و بهتر شدن شرایط آزمایش انجام شد. نسبت‌های استفاده شده در جدول ۴ آورده شده است. همانند آزمایش‌های قبلی در حضور ۲۰ درصد مولي از کاتالیست روی اکسید در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس و مدت زمان ۶/۵ ساعت، بهینه سازی صورت گرفت. همان طور که در جدول مشخص است، بهترین خلوص مربوط به نسبت اتیلن گلیکول به اوره ۱/۰۵ و بهترین بازده مربوط به نسبت اوره به اتیلن گلیکول ۱/۰۵ می باشد.

همان طور که در شکل ۱۷ نشان داده شده است، پیک مربوط به اتیلن گلیکول در زمان بازداری ۲/۱ دقیقه به طور کامل حذف شده است و اتیلن کربنات با خلوص $99/7 \pm 0/6$ درصد و بازده $68/4 \pm 1/6$ درصد سنتز شد.



شکل ۱۷. کروماتوگرام گازی-طیف جرمی اتیلن کربنات با خلوص $99/7 \pm 0/6$ درصد.



شکل ۱۶. کروماتوگرام گازی-طیف جرمی اتیلن کربنات سنتز شده با ستون تماس دهنده.

۳-۱-۱۵- بهینه سازی فشار کاهش یافته. با توجه به اهمیت خروج گاز آمونیاک از محیط واکنش جهت تولید اتیلن کربنات، شرایط فشار کاهش یافته باید بهینه شود. ابتدا از فشار ۰/۶۱ اتمسفر استفاده شد، مشاهده‌ها نشان داد که اتیلن کربنات در این شرایط تشکیل نشد. سپس با کاهش فشار به ۰/۳۱ اتمسفر، اتیلن کربنات تشکیل شد اما بلورهای مناسبی (کاملاً خشک) تشکیل نشد. در ادامه در فشارهای ۰/۲۲ و ۰/۱۲ اتمسفر آزمایش انجام شد که بهترین نتایج در فشار ۰/۱۲ اتمسفر به دست آمد.

جدول ۳. بهینه سازی فشار کاهش یافته واکنش در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس و زمان ۶/۵ ساعت

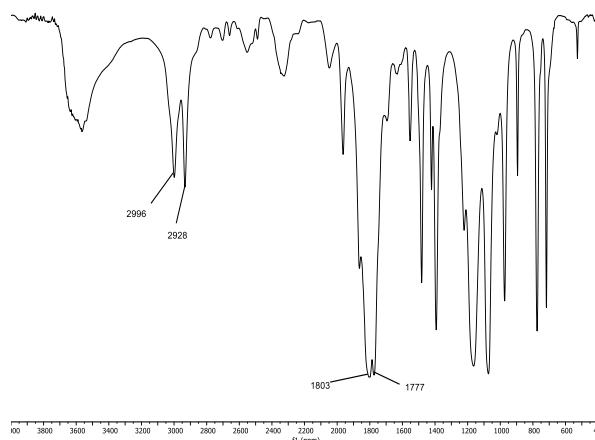
ردیف	فشار (atm)	دمای ذوب (°C)	خلوص (%)	دستگاه آنالیز
۱	۰/۶۱	-	-	مشاهدات ظاهری
۲	۰/۳۱	۳۵	-	نقطه ذوب
۳	۰/۲۲	۳۵	-	نقطه ذوب
۴	۰/۱۲	۳۸	$99/2 \pm 0/3$	GC-MS

جدول ۴. بهینه سازی نسبت‌های مواد واکنش دهنده در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس، زمان ۶/۵ ساعت و فشار ۰/۱۲ اتمسفر

ردیف	نسبت اتیلن گلیکول و اوره	دستگاه آنالیز	خلوص (%)	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)	ناخالصی
۱	$\frac{EG}{Urea} = 1.05$	GC-MS	$99/7 \pm 0/6$	$68/4 \pm 1/6$	۳۸	-
۲	$\frac{EG}{Urea} = 1.1$	نقطه ذوب	-	$65/0 \pm 1/0$	۳۵<	اتیلن گلیکول
۳	$\frac{EG}{Urea} = 1.15$	نقطه ذوب	-	$67/0 \pm 0/6$	۳۵<	اتیلن گلیکول
۴	$\frac{Urea}{EG} = 1.05$	GC-MS	$98/3 \pm 0/4$	$79/2 \pm 1/3$	۳۷/۵	نامشخص

*مقادیر بصورت $mean \pm SD$ (N=3) گزارش شده اند.

۳-۱-۲۰- بررسی طیف زیرقرمز اتیلن کربنات. همان طور که در شکل ۲۰ مشخص است، نوار مربوط به گروه کربونیل به صورت دوشاخه در عددهای موجی ۱۷۷۷ و ۱۸۰۳ بر سانتی‌متر ظاهر شده است. به دلیل رزونانس اکسیژن‌های کنار کربونیل با گروه کربونیل، نوار کربونیل به صورت دوشاخه ظاهر می‌شود. همچنین هیدروژن‌های CH_2 بصورت دوشاخه در عددهای موجی ۲۹۲۸ و ۲۹۹۶ بر سانتی‌متر ظاهر شده است.

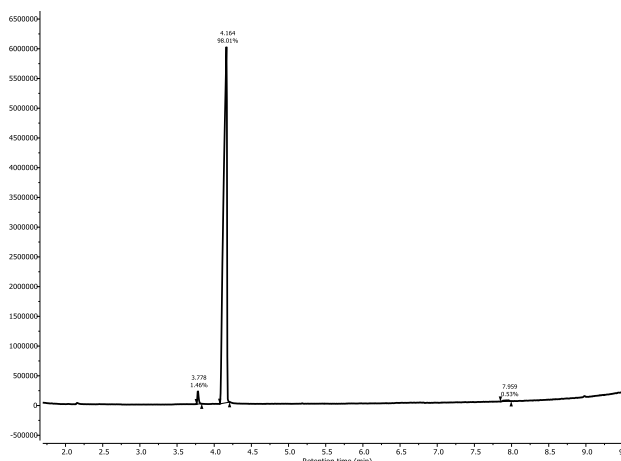


شکل ۲۰. طیف زیرقرمز اتیلن کربنات سنتزی.

۴- نتیجه گیری

اتیلن کربنات یک کربنات آلیفاتیک حلقوی و زیست تخریب پذیر با سمیت کم است که کاربردهای زیادی در صنایع مختلف دارد. در این تحقیق، اتیلن کربنات با استفاده از واکنش اوره و اتیلن گلیکول سنتز شد. با بررسی اثر و نوع کاتالیست، روی اکسید به عنوان کاتالیست بهینه انتخاب شد. سپس دما، نسبت مواد واکنش دهنده و فشارهای کاهش یافته مختلف برای سنتز اتیلن کربنات بررسی شد. بهترین بازده در دمای ۱۶۵ درجه سلسیوس، نسبت اتیلن گلیکول به اوره ۱:۱/۰۵ و فشار کاهش یافته ۰/۱۲ اتمسفر انجام شد. روش خالص سازی در فشار کاهش یافته به دلیل خلوص بالاتر به عنوان بهترین روش انتخاب شد و اتیلن کربنات با بازده $1/6 \pm 68/4$ درصد خلوص $0/6 \pm 99/7$ درصد سنتز شد. استفاده از کاتالیست‌های غیرسمی و پایدار می‌تواند به عنوان کار آتی در سنتز اتیلن کربنات مورد مطالعه و بررسی قرار گیرد.

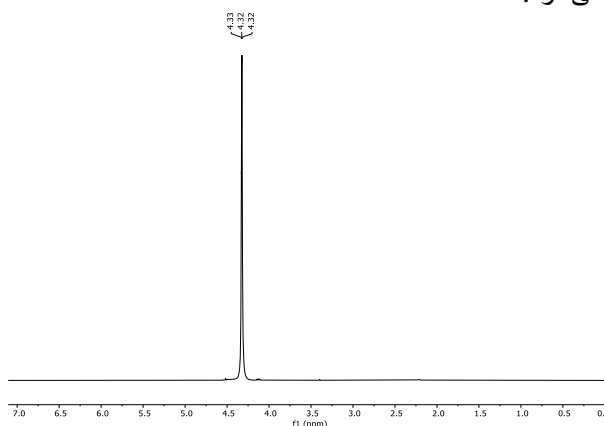
همچنین در ردیف ۴ نسبت اوره نسبت به اتیلن گلیکول بیشتر شد. همان طور که در شکل ۱۸ نشان داده شده است پیک‌های اتیلن گلیکول و ۲-اکسازولیدون حذف شده و اتیلن کربنات با خلوص $0/4 \pm 98/3$ درصد و بازده $1/3 \pm 79/2$ درصد سنتز شد. پیک ظاهر شده در زمان بازداری ۳/۷ دقیقه در نمونه‌های قبلی هم ظاهر شد ولی درصد کمتری داشته است.



شکل ۱۸. سنتز اتیلن کربنات با نسبت اوره به اتیلن گلیکول (۱:۱/۰۵).

۳-۱-۱۷- بررسی طیف رزونانس مغناطیس هسته

هیدروژن ترکیب اتیلن کربنات. همان طور که در شکل ۱۹ مشخص شده است، چهار هیدروژن مولکول اتیلن کربنات هیچ شکافتگی در رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن نشان نمی‌دهند و طیف به صورت یک پیک تکی ظاهر می‌شود.



شکل ۱۹. طیف رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن اتیلن کربنات سنتزی.

مراجع

- [1] K. Shukla, V.C. Srivastava, *Catal. Rev.*, **59**, 1-43 (2017).
- [2] H. Hirai, R. Jinnouchi, *Chem. Phys. Lett.*, **770**, 138439 (2021).
- [3] N.D. Rodrigo, C. Jayawardana, L. Rynearson, E. Hu, X.Q. Yang, B.L. Lucht, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 110504 (2022).
- [4] D. Hubble *et al.*, *Energy & Environmental Science*, **15**, 550-578 (2022).
- [5] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano, *Organic solvents: physical properties and methods of purification*. (1986).
- [6] W.H. Carothers, J.W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 5043 (1933).
- [7] M. Honda, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 2830-2845 (2014).
- [8] A. Patel, N. Narkhede, S. Singh, S. Pathan, *Catal. Rev.*, **58**, 337-370 (2016).
- [9] Ł. Kotyrba, A. Chrobok, A. Siewniak, *Catalysts*, **12**, 309 (2022).
- [10] M. Peña-López, H. Neumann, M. Beller, *Europ. J. Org. Chem.*, 2016(22), 3721-3727 (2016).
- [11] S.E. Lyubimov, A.A. Zvinchuk, M.V. Sokolovskaya, V.A. Davankov, B. Chowdhury, P.V. Zhemchugov, A.V. Arzumanyan, *Appl. Catal. A: Gen.*, **592**, 117433 (2020).
- [12] A.W. Kleij, M. North, A. Urakawa, *ChemSusChem*, **10**, 1036-1038 (2017).