



C5化學品雙環戊二烯衍生物之綠色

溶劑應用

The derivatives of C5 Chemicals, Dicyclopentadiene, for the application of Green Solvent

台灣中油股份有限公司煉製研究所
石化產品組

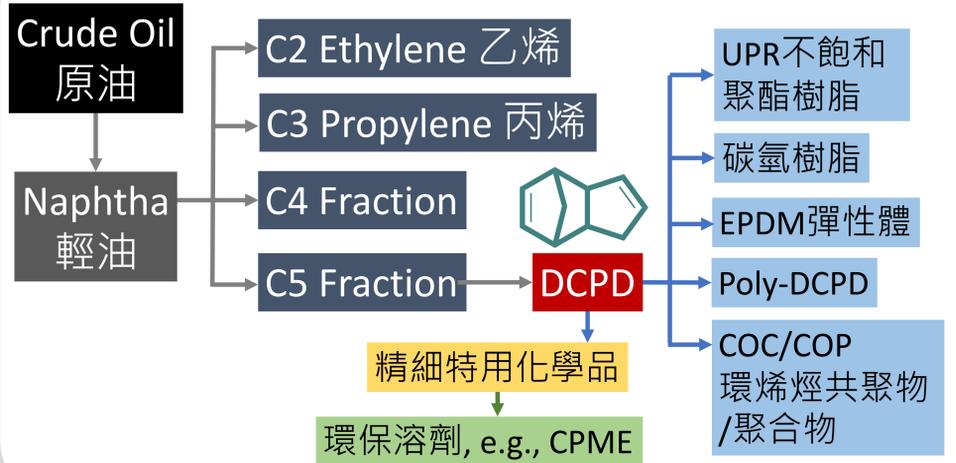
黃麟強、黃銘郁、陳維彥、徐偉智、蔡智勇、李聖德、高瑞富、林建琛

Abstract摘要

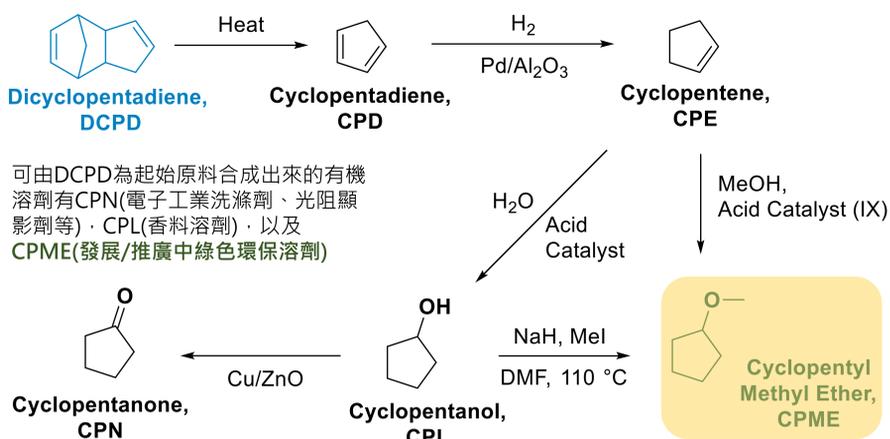


溶劑對於化學、藥物、材料等等產業扮演非常重要的腳色。由於其高需求性在於使用後的處理會對於環境產生非常大的影響。為求環境保護及永續發展，石化產業積極轉型，其中發展和環境相容之溶劑為本公司重要目標之一。C5餾分精煉之雙環戊二烯(Dicyclopentadiene, DCPD)衍生物Cyclopentyl methyl ether (CPME)可做為實驗室常用醚類溶劑例如高毒性的1,4-Dioxane之綠色取代溶劑，甚至是常用含鹵溶劑二氯甲烷DCM也可以使用CPME和其他綠色溶劑如甲醇搭配取代。在日本、德國及美國等先進國家在工業及商業上近期已開始在推廣行使用CPME作為溶劑。應用方面，在聚合物合成上，1,4-Dioxane是很常用的溶劑，然而其毒性及對環境的傷害高，於是本試驗嘗試利用CPME取代1,4-Dioxane作為Reversible-deactivation radical polymerization聚合反應之溶劑。

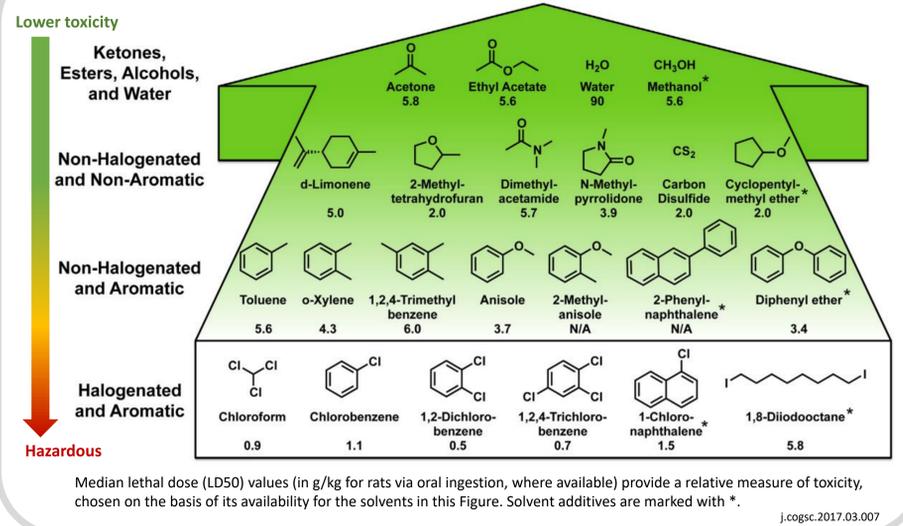
DCPD Dicyclopentadiene 雙環戊二烯之應用



由DCPD合成溶劑(綠色溶劑CPME)之路徑

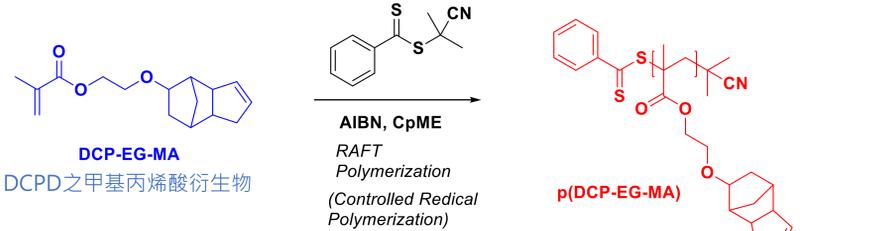


能源/電池/太陽能電板工業常用溶劑毒性



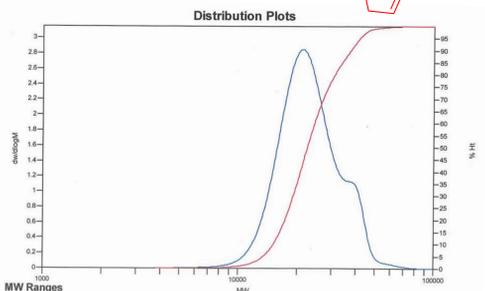
以CPME為溶劑進行DCPD衍生物聚合反應

1. Reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization可逆加成斷裂鏈轉移聚合

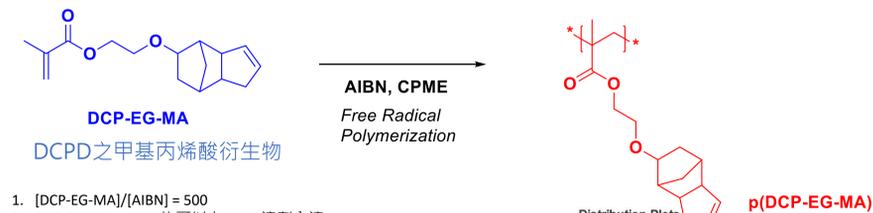


- 1. [DCP-EG-MA]/[RAFT Agent] = 100
- 2. [RAFT Agent]/[AIBN] = 5
- 3. DCP-EG-MA、RAFT試劑、AIBN均可以在CPME溶劑內溶解，反應前後均為勻相狀態
- 4. 反應溫度70 °C
- 5. 通常此類型反應會使用Acetonitrile及1,4-Dioxane等毒性較高的溶劑，使用CPME亦可以成功進行該反應

Reaction time (h)	M _n (SEC)	Đ
10	21400	1.13

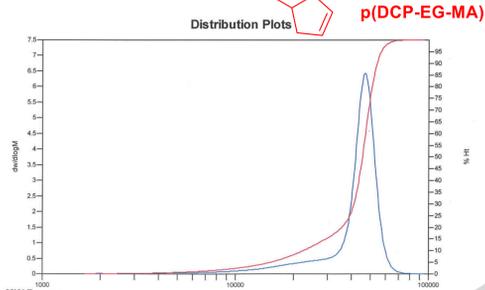


2. 自由基聚合反應



- 1. [DCP-EG-MA]/[AIBN] = 500
- 2. DCP-EG-MA、AIBN均可以在CPME溶劑內溶解，反應前後均為勻相狀態
- 3. 反應溫度70 °C
- 4. 通常此類型反應會使用Acetonitrile及1,4-Dioxane等毒性較高的溶劑，使用CPME亦可以成功進行該反應

Reaction time (h)	M _n (SEC)	Đ
6	32100	1.30



CPME及可被其取代之現行溶劑物性

性質	CPME	2-MeTHF	THF	Ether(乙醚)	DCM(二氯甲烷)	1,4-Dioxane	MTBE
結構							
密度 (20°C, g/cm ³)	0.86	0.86	0.89	0.71	1.32	1.03	0.74
介電常數 (25°C)	4.76	6.97	7.58	4.197	8.93	2.227	--
沸點	106	80	65	34.6	39.8	101	55
汽化熱 (Kcal/kg)	69.2	87.1	98.1	86.1	80.5	98.6	81.7
對水溶解度 (g/100g, 23°C)	1.1	14	無限	6.5	1.3	無限	4.8
水對該溶劑溶解度 (g/100g, 23°C)	0.3	4.4	無限	1.2	0.2	無限	1.5
與水之共沸溫度(°C)	83	89	64	34	39	88	52
閃燃點(°C)	-1	-11.1	-14.2	-45	--	12	-28
爆炸極限 (vol%, 下限/上限)	1.1/9.9	1.5/8.9	1.84/11.8	1.85/48	14/22	2/22	1.6/15.1

- 1. CPME較THF及2-MeTHF穩定(這兩個溶劑均必定需要穩定劑)，不易發生過氧化物(Peroxide)。
- 2. CPME疏水性質的醚類溶劑，適合用於有機金屬反應等等。
- 3. CPME可和水產生共沸物(Azeotrope)，溶劑與水在83°C下與水形成共沸物，組成為84%的CPME和16%的水，可以很容易地通過共沸蒸餾除去水分。
- 4. CPME有極低的與水互溶性質(1.1 g/100 g 於23°C)，容易從水分離回收並減少廢液生成，大量降低工業大量製程純化程序及廢液處理之碳排放。
- 5. CPME有較高的沸點(106°C)，與1,4-Dioxane(101 °C)相當，可執行較高溫度的反應增加反應速率。
- 6. CPME有較低的汽化熱(heat vaporization)，在迴流反應中可降低溶劑損失，在蒸餾及回收時可以節省能源。
- 7. CPME具有中等極性，不僅可以作為反應溶劑和萃取溶劑，還可以作為結晶溶劑。
- 8. CPME可以作為1,4-Dioxane(高分子合成常用毒化物溶劑)、DCM(二氯甲烷，有機合成常用毒化物溶劑)、THF及其他醚類溶劑、DMSO、DMF等的環保取代溶劑。