

ZnAlPO₄ 催化分解氨基甲酸酯制备 六亚甲基-1,6-二异氰酸酯

孙大雷¹, 黄振荣¹, 黄宇嘉¹, 邓剑如², 晁自胜²

(1. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006;

2. 湖南大学化学化工学院化学计量学与化学生物传感技术国家重点实验室, 湖南 长沙 410082)

摘要:采用静态水热合成法制备了 Zn 负载量不同的 ZnAlPO₄ 多相催化剂, 并通过 XRD 和 XPS 分别对其结构和组成进行了表征。通过对氨基甲酸酯热分解反应系统的分析和六亚甲基-1,6-二异氰酸酯(HDI)回收率的考察, 自行设计并组装了六亚甲基二氨基二甲酸甲酯(HDC)液相热分解制 HDI 的反应装置, 并利用此装置考察了在邻苯二甲酸二辛酯(DOP)作热载体, 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)作溶剂, 反应温度 523 K, 真空度 0.09 MPa, 氮气流速 100 mL/min, 进料速率 10.00 g/(g·h), ZnAlPO₄/HDC(摩尔比)为 1.0% 的反应条件下, 不同 Zn 负载量的 ZnAlPO₄ 催化 HDC 液相热分解制 HDI 的反应活性。实验结果表明: 相对 ZnO 催化剂, ZnAlPO₄ 具有更高的催化活性和更好的热稳定性, 在 Zn/AlPO₄(摩尔比)为 0.4 时, HDI 收率可达 64.78%。

关键词:六亚甲基-1,6-二异氰酸酯 六亚甲基二氨基二甲酸甲酯 分解 多相催化

中图分类号: TQ323.8 文献标识码: A

六亚甲基-1,6-二异氰酸酯(HDI)系脂肪族二异氰酸酯(ADI)中最重要的单体。由于其特殊的直链饱和化学结构, 赋予了相应制品具有优良的耐黄性和高装饰性, 以及耐化学、保光、快干、抗粉化等一系列优异的性能, 因此, HDI 已成为高档涂料必加的一个重要组分, 是继甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)之后需求量较大的异氰酸酯品种^[1]。

目前 HDI 工业生产主要采用光气法路线, 该路线存在环境污染严重、反应原料光气剧毒、产品中残余氯难以除去而影响产品性能等诸多缺点^[2]。因此世界各国的化工科研工作者都致力于研究开发无毒、无污染的 HDI 非光气清洁生产工艺, 其中氨基甲酸酯热分解法, 因具有环境友好、工业化应用前景良好等优势而成为目前 HDI 清洁生产工艺的研究热点。该工艺的研究重点与难点在于开发催化活性高、价格便宜、工业应用前景良好的催化体系, 尤其是多相催化体系来实现氨基甲酸酯的高效分解, 以及采用合适的反应装置和工艺流程以实现目标产物 HDI 的有效分离与回收^[3]。

笔者在前期研究基础上, 发现 ZnAlPO₄ 是通过锌嵌入具有类似于金刚石结构的块磷铝矿

(berlinite)骨架结构中得到的六方晶系^[4], 且金属锌和铝催化热分解氨基甲酸酯制 HDI 具备相对较高的催化活性; 但由于六亚甲基二氨基二甲酸甲酯(HDC)热分解制 HDI 系高温反应^[3,5-6], 以金属锌和铝作催化剂, 同时也存在催化剂因高温熔解而导致失活的缺陷^[5]。因此推测将兼备热稳定性和化学稳定性的 ZnAlPO₄ 应用于 HDC 液相热分解制 HDI 反应体系中, 应该在保留金属锌及铝的较高催化活性的同时, 也在一定程度上为防止因催化剂熔解而导致易失活的缺陷有所改善。

基于此, 笔者在文献^[4]的基础上, 对液相热分解 HDC 制备 HDI 反应装置的构建及 ZnAlPO₄ 在该反应体系中的催化性能进行了研究, 力求就 ZnAlPO₄ 多相催化剂应用于 DMC 胺解制备 HDI 整个工艺流程能有所突破, 简化催化剂的分离及后续处理工序。

1 实验部分

1.1 实验试剂

HDC, 参考文献^[4]制备, 质量分数大于

收稿日期: 2012-08-23; 修改稿收到日期: 2012-12-11。

作者简介: 孙大雷(1980-), 女, 讲师, 博士, E-mail: sdlei80@163.com。

基金项目: 国家自然科学基金(21206019)。

98%;邻苯二甲酸二辛酯(DOP)及邻苯二甲酸二甲酯,工业品;其余试剂均为国产分析纯。

1.2 催化剂的制备

参考文献[4],采用静态水热合成法制备了多种不同 Zn 负载量的 ZnAlPO_4 催化剂。

1.3 催化剂的表征

催化剂的物相分析采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 XRD 射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 射线源, 镍滤光, 管电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速率 $1^\circ/\text{min}$, 2θ 范围 $6\sim 800$ 。

催化剂的表面分析采用美国 Quantum 公司的 Phi-2000 ESCA 型 XPS 射线光电子能谱仪, $\text{Al K}\alpha$ 射线源, 真空度优于 10.666×10^{-6} Pa, 以污染碳的 C_{1s} 电子结合能 284.6 eV 校准荷电效应。

1.4 液相催化热分解 HDC 制备 HDI 实验

基于对 HDC 热分解制 HDI 反应体系的分析, 同时参阅各类文献和专利^[5,6], 笔者自行设计并组装了 HDC 液相热分解制 HDI 实验装置(见图 1)。通过其对 HDI 回收率的实验考察, 验证了所构建的反应装置具有一定的合理性和可靠性。

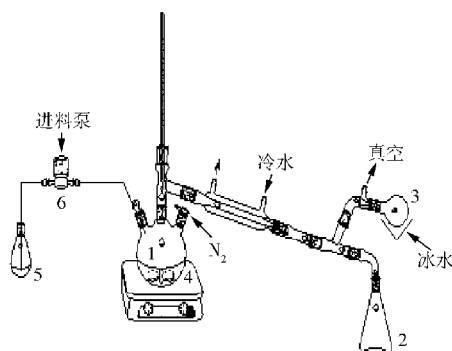


图1 HDC液相分解装置

1—裂解反应器;2—HDI接收瓶;3—醇接收瓶;

4—磁力搅拌器;5—原料液储瓶;6—进料泵

具体实验操作步骤为: 首先将质量分数为 10.0% 的 HDC 与溶剂邻苯二甲酸二甲酯的混合液加入到原料液储瓶中; 然后按 $\text{ZnAlPO}_4/\text{HDC}$ (摩尔比) 为 1.0% 的配比将定量催化剂经干燥研磨后与一定量的热载体邻苯二甲酸二丁酯加入三口烧瓶中, 在以 N_2 作载气、流量 100 mL/min , 并控制真空度 0.09 MPa 、反应温度 523 K 、进料速率 $10.00 \text{ g}/(\text{g} \cdot \text{h})$, 当接收瓶中没有液滴滴下时, 结束反应, 收集产物并称重。

HDI 收率计算采用测定粗 HDI 中的异氰酸酯基团($-\text{NCO}$)的常规方法^[7]:

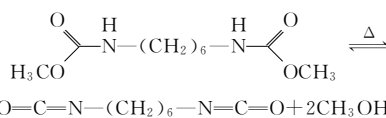
$$\text{HDI 收率} = \frac{\text{NCO 收率} \times \frac{168M'}{2 \times 42}}{M} \times 100\%$$

式中: M' 为粗产物质量, g; M 为裂解反应中 HDI 理论产量, g; 168 为 HDI 的摩尔分子质量, g。

2 结果与讨论

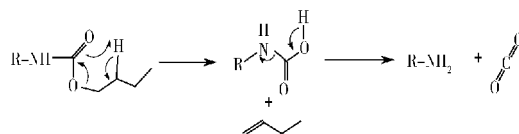
2.1 HDC 液相热分解制 HDI 反应系统的分析

HDC 热分解制 HDI 反应方程式为:

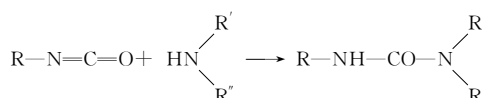


根据文献报道^[3,5-6], HDC 分解制 HDI 是一个强吸热可逆反应, 一般需要在相对较高的反应温度下才能进行。另外由于产物 HDI 中的 $-\text{NCO}$ 基团极其活泼, 因此, 氨基甲酸酯裂解反应体系中, 除发生通过 HDC 分解生成 HDI 的主反应外, 还有可能发生以下副反应:

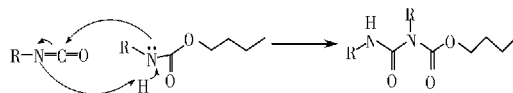
1) 氨基甲酸酯脱羧生成伯胺、烯烃和 CO_2 , 其反应示意式如下。



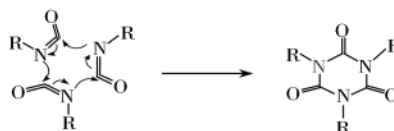
2) 反应生成的 HDI 如果没有及时移走, 又会与 HDC 反应生成脲基甲酸酯, 反应式如下。



3) HDI 与副产物胺反应生成副产物脲。



4) HDI 本身在高温会发生三聚。



同时上述副反应的生成物, 如伯胺、HDI 三聚体等, 又会和 HDI 发生反应, 生成难以再裂解的交联聚氨酯脲等。还有, 在反应过程中, HDI 和生成的醇不可避免会发生回反应。由此可见, HDC 裂解反应体系相当的复杂。

因此, 为提高 HDI 产率, 有效抑制副反应, 应采取如下措施: 1) 强供热以保证反应正常进行; 2) 减压操作以促使反应正向进行及 HDI 和醇的快速

分离;3) 通氮气并搅拌,促使 HDI 和醇蒸汽快速逸出,且降低蒸汽分压,防止它们在气相中重新反应生成 HDC;4) 采用分步冷凝对产物进行分离,使反应平衡向产物方向移动,提高 HDC 的正向分解转化率,并降低反应系统中—NCO 基团浓度,从而减少副反应的发生;5) 采用惰性溶剂溶解 HDC,既有利于控制进料,又可稀释反应系统中的—NCO 基团浓度,从而抑制副反应的发生。

HDC 液相热分解反应装置及操作步骤的设计均基于此分析。

2.2 HDC 液相热分解反应装置的验证

基于 HDC 热分解制 HDI 反应系统的分析,可知评价其反应装置一个很重要的关键指标就是产物 HDI 的回收率,即 HDC 分解生成的 HDI 能否通过反应装置最大限度地被接收到。因此,针对如图 1 所示的反应装置,设计了如下空白实验:将液相催化热分解 HDC 制备 HDI 实验中的原料 HDC 换算成相应量的 HDI,其余均不变,在如图 1 所示的反应装置中,按所述的实验条件及操作步骤对 HDI 的回收率进行了考察,三组 HDI 回收率重复实验结果分别为:98.1%,96.4%,97.5%。可见,三组重复实验中 HDI 回收率均达到了 96% 以上。所损失的 HDI 很可能是由于其本身挥发性大,在操作过程未能完全冷凝下来而在抽真空时被带走了。由此证实自行设计并组装的 HDC 液相分解制 HDI 反应装置具有一定的合理性和可靠性。

2.3 HDC 液相催化热分解制 HDI 实验结果及分析

HDC 液相催化热分解制 HDI 实验结果见表 1。由表 1 可见: ZnAlPO_4 的催化活性要优于 ZnO 的,且 ZnAlPO_4 催化剂中 Zn 的负载量存在最佳值,在 Zn/ AlPO_4 (摩尔比)为 0.4 时,HDI 的收率达到最大值(64.78%)。并且,在 Zn/ AlPO_4 (摩尔比)为 1.5 时,HDI 的收率与 ZnO/HDC (摩尔比)为 0.5% 时基本接近。

通过 XPS 和 XRD 分别对 ZnAlPO_4 的组成和结构进行了分析表征。其中 Zn/ AlPO_4 催化剂的 $\text{Zn}_{2p_{3/2}}$ XPS 谱见图 2。从图 2 可知:其中 $\text{Zn}_{2p_{3/2}}$ 的电子结合能为 1 022.3 eV,比文献报道的 ZnO 中 $\text{Zn}_{2p_{3/2}}$ 的电子结合能(1 021.8 ± 0.3 eV)要大^[8]。同时结合前文[4]中有关 ZnAlPO_4 的分析表征结果,表明 Zn^{2+} 是嵌入了 AlPO_4 骨

架中,从而导致该催化剂结构中的 Zn^{2+} 比 ZnO 中的 Zn^{2+} 具有更强的亲电性能。另外,结合文献报道的 HDC 热分解制备 HDI 为消去反应^[5, 9-10]的实验事实,推测相对 ZnO 来讲,由于 ZnAlPO_4 中具有更强的亲电性能的 Zn^{2+} 更易于与氨基甲酸酯羰基氧原子作用或配位,从而更好地使底物 HDC 活化,而导致 ZnAlPO_4 的催化活性要优于 ZnO。

表 1 催化热分解实验结果

序号	催化剂 ¹⁾	$m(\text{焦质})/m(\text{物料}^{2)})$	HDI 收率, %
1	$\text{ZnAlPO}_4(0)$	0.061 3	13.00
2	$\text{ZnAlPO}_4(0.1)$	0.080 9	28.13
3	$\text{ZnAlPO}_4(0.2)$	0.081 2	44.87
4	$\text{ZnAlPO}_4(0.3)$	0.082 3	56.25
5	$\text{ZnAlPO}_4(0.4)$	0.083 4	64.78
6	$\text{ZnAlPO}_4(0.5)$	0.131 7	25.90
7	$\text{ZnAlPO}_4(0.6)$	0.148 3	33.17
8	$\text{ZnAlPO}_4(0.7)$	0.159 7	37.84
9	$\text{ZnAlPO}_4(0.8)$	0.158 7	42.17
10	$\text{ZnAlPO}_4(0.9)$	0.158 3	46.32
12	$\text{ZnAlPO}_4(1.5)$	0.160 1	48.89
13	$\text{ZnO}(0.5)$	0.205 4	47.62
14	$\text{ZnO}(0.6)$	0.220 6	46.81
15	$\text{ZnO}(1.0)$	0.267 9	43.07

注:1)序号 1~12 括号中数据为 Zn 与 AlPO_4 的摩尔分数,序号 13~15 括号中数据为 ZnO 与 HDC 的摩尔分数;下同。

2)HDC+催化剂。

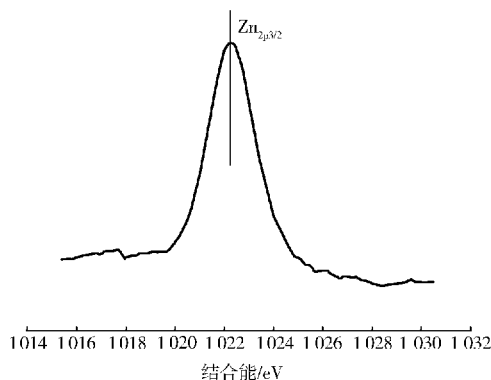


图 2 催化剂的 $\text{Zn}_{2p_{3/2}}$ XPS 谱

Zn/ AlPO_4 摩尔比值为 0.4、0.5、1.5 的 ZnAlPO_4 及 ZnO 的 XRD 谱图,见图 3。从图 3 可以看出:当 Zn/ AlPO_4 摩尔数比值为 0.4 时,其 XRD 谱图(a)与 berlinite 标准结构(JCPDS No. 76-227)完全吻合。当 Zn/ AlPO_4 摩尔数比值为 0.5 时,其 XRD 谱图(c)中出现了杂相 ZnO 的特征吸收;并且随着 Zn/ AlPO_4 摩尔数比值增至 1.5 时,其 XRD 谱图(d)中杂相 ZnO 的特征吸收相对 berlinite 特征吸收明显增强了,即意味着杂相 ZnO 的含量也相应增多了。

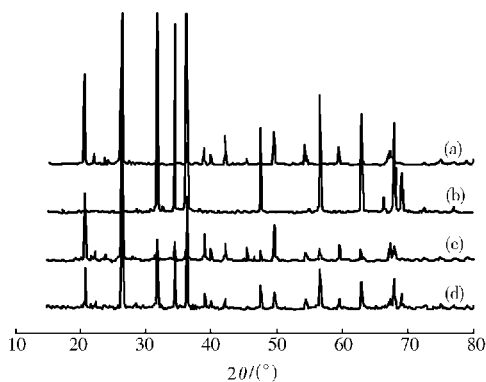


图3 不同催化剂的XRD谱

(a) — ZnAlPO_4 (0.4); (b) — ZnO ; (c) — ZnAlPO_4 (0.5);
(d) — ZnAlPO_4 (1.5)

根据图3对部分催化剂XRD谱图的分析,推测表1中随 Zn/AlPO_4 摩尔比值变化, ZnAlPO_4 催化活性出现规律性改变的原因可能有两个:1)在 Zn/AlPO_4 摩尔比值为0~0.4范围内,负载进入的Zn都嵌入了 AlPO_4 berlinite骨架中,这样随着Zn负载量的增加,相应的就增加了催化活性组分的量,促进了HDC液相分解制HDI反应速率的提高,相应的产物HDI的收率也呈递增趋势。2)另一方面,随着Zn负载量的再进一步加大,当超过了Zn嵌入 AlPO_4 骨架中量的上限值后,活性组分ZnO可能对载体表面形成了包裹,一定程度上促成了催化剂的团聚,使得催化活性下降。当活性组分ZnO再进一步的加大,导致 AlPO_4 完全包裹后,其催化活性就与ZnO的基本接近。因此, Zn/AlPO_4 最佳摩尔比值为0.4。另外焦质占物料质量分数数据表明,只要是结晶完全,无ZnO杂相存在的 ZnAlPO_4 作催化剂,其焦质的生成量明显比有ZnO包裹了的 ZnAlPO_4 催化剂作用下的量要少得多。

3 结论

制备的 ZnAlPO_4 多相催化剂对氨基甲酸酯

热分解反应具有较好的催化活性,其中Zn的负载量和负载状态是影响催化活性的重要因素。当 Zn/AlPO_4 摩尔数比为0.4时,Zn完全嵌入的块磷铝矿骨架中,HDC的转化率100%,HDI的收率为64.78%。结合前文 ZnAlPO_4 催化DMC胺解合成HDC,简化了两步法DMC制备HDI的分离工艺流程,具备潜在的工业化潜力。

参考文献

- [1] 马德强,尚永华,李宝军. 脂肪族二异氰酸酯的生产状况及技术进展[J]. 涂料工业,2005,35(12):35-72
- [2] 刘玉海,赵辉,李国平,等. 异氰酸酯[M]. 北京:化学工业出版社,2004:50-183
- [3] Franz M, Frank E, Gerhard N, et al. Preparation of 1,6-hexamethylene diisocyanate and/or isomeric diisocyanates where alkylene is of six carbon atoms: US, 4616466[P]. 1986-09-23.
- [4] Sun Dalei, Deng Jianru, Chao Zisheng. Catalysis over zinc-incorporated berlinite (ZnAlPO_4) of the methoxycarbonylation of 1,6-hexanediamine with dimethyl carbonate to form dimethylhexane-1,6-dicarbamate [J]. Chemistry Central Journal, 2007, 1, 27//doi:10.1186/1752-153X-1-27.
- [5] 凡美莲,邓剑如,陈浪,等. 清洁合成1,6-六亚甲基二异氰酸酯[J]. 石油化工,2006,35(10):972-975.
- [6] Masuda T., Saylik D., Diebele L., et al. Production of Aliphatic Isocyanate: JP, 6239826[P]. 1994-10-16
- [7] HG/T 2409—1992. 聚氨酯预聚体中异氰酸酯基含量的测定[S].
- [8] Wagner C D, Zatko D A, Raymond R H, et al. Use of the Oxygen KLL Auger Lines in Identification of Surface Chemical States by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis[J]. Anal Chem, 1980,52:1445-1447.
- [9] 吴越. 催化化学[M]. 北京:科学出版社,1995:204-210.
- [10] Pedro Uriz, Marc Serra, Pilar Salagre, et al. A new and efficient catalytic method for synthesizing isocyanates from carbamates [J]. Tetrahedron Letters, 2002, 43: 1673-1676.

INVESTIGATION ON THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF DIMETHYLHEXANE-1,6-DICARBAMATE TO SYNTHESIZE HEXAMETHYLENE-1,6-DIISOCYANATE BY ZnAlPO_4

Sun Dalei¹, Huang Zhenrong², Huang Yujia², Deng Jianru², Chao Zisheng²

(1. Department of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China; 2. College of Chemical and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, Hu'nan, China)

Abstract: Twelve different molar ratio of Zn/AlPO_4 for zinc-incorporated berlinite (ZnAlPO_4) cataly-

H β 分子筛催化合成2-乙基蒽醌的气相色谱分析

沈杰^{1,2}, 彭丽君², 孙小强¹, 王公应^{1,2,3}, 贾树勇^{1,2,3*}

(1. 常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164;

2. 常州化学研究所, 常州市绿色化学与技术重点实验室, 江苏 常州 213164;

3. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都 610041)

摘要:建立了 H β 分子筛催化邻苯二甲酸酐和乙苯一步法合成 2-乙基蒽醌的气相色谱分析方法。选择 EquityTM-1 毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m)和氢火焰离子化检测器,以萘为内标物,采用内标标准曲线法对反应液中的邻苯二甲酸酐和 2-乙基蒽醌进行定量分析。实验结果表明,该分析方法在实验浓度范围内线性关系良好,对邻苯二甲酸酐、2-乙基蒽醌的线性相关系数分别为 0.998 32 和 0.999 72,回收率分别为 98.80%~102.67% 和 98.37%~101.94%,相对标准偏差分别为 0.87%~2.08% 和 0.67%~1.76%。该方法具有简单、快速、准确度高、重现性好的特点。

关键词:气相色谱 内标法 邻苯二甲酸酐 2-乙基蒽醌

中图分类号:O626.32 文献标识码:A

2-乙基蒽醌(2-EAQ)为浅黄色粉末或亮黄色鳞片状固体,是 2-烷基蒽醌中用量最大也是最重要的品种之一,主要用作蒽醌法合成过氧化氢的载氢介质,也可以用作制备感光化合物、光筛树脂、光敏聚合催化剂和染料中间体等^[1-4]。目前,2-EAQ 的工业化生产普遍采用苯酐法,主要分为两步:邻苯二甲酸酐(PHA)和乙苯(EBEN)在无水 AlCl₃ 的催化作用下,得到中间产物 2-(4'-乙基苯甲酰基)苯甲酸(2-EBBA);再经发烟 H₂SO₄ 或浓 H₂SO₄ 催化,脱水闭环得到 2-EAQ^[5-7]。该两步法工艺采用均相催化剂 AlCl₃ 和 H₂SO₄,虽然具有催化活性高、反应条件温和、成本低等优点,

但是它们在使用过程中存在操作危险、用量大、易形成络合物、三废多、腐蚀设备、环境污染严重等缺点^[8]。因此,开发固体酸^[9-12]一步催化且环境友好工艺来替代传统的两步均相催化路线是当前研究的重点,同时建立一种可靠的定量分析方法对于该反应的深入研究具有重要的意义。

笔者建立了以 PHA 和 EBEN 为原料,H β 分

收稿日期:2012-07-17;修改稿收到日期:2012-12-14。

作者简介:沈杰(1988-),硕士研究生,主要从事绿色催化技术研究工作。

基金项目:国家科技支撑计划项目资助(2011BAE07B04);常州市科技支撑计划项目资助(CE20110048)。

* 通信联系人,E-mail:jsy2271@163.com。

sts were prepared by hydrothermal synthesis method. The catalysts were characterized by XRD and XPS analyses. Their catalytic property was investigated in the catalytic decomposition of dimethylhexane-1,6-dicarbamate(HDC), which were carried out on the stable and efficient reactor for cracking in the liquid phase self-designed. It was shown that ZnAlPO₄ catalyst gave the better catalytic performance when the molar ratio of Zn/AlPO₄ was 0.4. The reaction conditions over ZnAlPO₄ catalyst are as follows: dioctyl phthalate(DOP) as heat carrier, dimethyl phthalate(DMP) as solvent, reaction temperature of 523 K, reaction vacuum of 0.09 MPa, nitrogen flow rate of 100 mL/min, the feed rate of 10.00 g/(g $\cdot$ h), molar ratio of ZnAlPO₄/HDC 1.0%. The optimal conversion of HDC and the yield of HDI are 100% and 64.78%, respectively.

Key words: hexamethylene-1,6-diisocyanate; dimethylhexane-1,6-dicarbamate; decomposition; heterogeneous catalyst