

热分析法研究离子液体催化体系中氨基甲酸酯热裂解合成异氰酸酯

韩云香^{1,2}, 刘士民¹, 王培学¹, 邓友全^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;
2. 中国科学院大学, 北京 100039)

摘要: 采用热分析方法对离子液体催化体系中非光气法合成异氰酸酯过程, 即氨基甲酸酯热裂解过程进行了系统评价. 利用热重分析(TGA)快速简单的特点, 对1,6-己二氨基甲酸甲酯(MHDC)热裂解过程的条件进行了优化, 包括离子液体及催化剂类型筛选, 催化剂用量, 反应温度, 反应时间等. 同时, 发展了 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 HTi_xO_y 两种高活性催化剂, 并对其进行了详细的表征. 此外, 合成的 HTi_xO_y 催化剂不仅具有催化热裂解的作用, 而且具有抑制副反应的作用.

关键词: 异氰酸酯; 离子液体; 催化剂; 热裂解; 热重分析

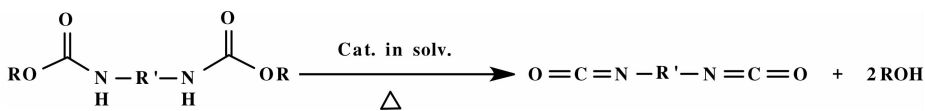
中图分类号: O643.32

文献标志码: A

异氰酸酯是重要的有机合成中间体, 可以应用于聚异氰酸酯、聚氨酯类、聚脲、高聚物粘合剂等产品的合成, 在工业、农业、医药等各领域都有非常广泛的用途^[1-3]. 目前, 在工业生产中各类异氰酸酯的合成主要采用的是光气法合成法, 虽然光气化合成技术成熟, 但需使用过量的剧毒光气, 而且

副产物盐酸腐蚀性强, 产品中残余的氯难以除去^[4-5]. 随着环保要求的日益加强, 开发非光气法合成异氰酸酯已成为化工领域十分重要的课题.

氨基甲酸酯液相催化热裂解法合成异氰酸酯(图式1), 由于具有条件温和、过程绿色的特点, 被认为是最具有工业化前景的一条路线^[6-7]. 一般液相法反



图式1 氨基甲酸酯催化热裂解合成异氰酸酯

Scheme 1 Synthesis of diisocyanates over catalysts via thermal decomposition

应时, 为减少副反应的发生需要添加溶剂, 而现有的高沸点分子溶剂在热裂解过程中存在着易挥发, 稳定性差等难以克服的局限性^[8-10]. 离子液体具有与传统介质截然不同的物理化学性质, 又有着可以忽略的蒸汽压, 是一类新型的绿色催化剂和反应介质. 目前, 许多催化反应都可以在离子液体催化体系下高效进行^[11-14], 具体到热裂解制备异氰酸酯的反应, 该过程通常需要较高的真空环境, 而离子液体的低蒸气压恰能满足这一要求. 此外, 离子液体还具有高热稳定性及高热容等特点, 使其在液相

催化热裂解法绿色合成异氰酸酯过程中具有无可比拟的优势. 另一方面, 选择合适的催化剂对热裂解过程也非常必要. 目前常用的催化剂主要是锌、铜、铁、铝、稀土元素及其氧化物、硼、砷、锑的化合物等^[15-20]. 发展高效的催化体系也是液相催化热裂解法合成异氰酸酯的重要研究方向之一.

热分析法是研究热分解反应的重要表征手段, 该方法样品用量少、灵敏快速, 在较短时间内即可获得热分解反应的各种信息, 已广泛应用于表征不同物质的热特性、分析物质热分解过程中的动力学

收稿日期: 2016-04-15; 修回日期: 2016-05-04.

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(批准号: 21173240)(The Nation Natural Science Foundation of China (Grant NO. 21173240)).

作者简介: 韩云香(1989-), 女, 硕士生(Han Yun xiang(1989-), Female, Master candidate).

* 通讯联系人, Tel: 0931-4968116, E-mail: ydeng@licp.cas.cn.

参数及机理等^[21-23]. 我们利用热重分析(TGA)以及差示扫描量热法(DSC)技术,对离子液体催化体系中氨基甲酸酯液相催化热裂解法合成异氰酸酯过程,特别是MHDC热裂解生成HDI过程,进行了详细研究,筛选出了合适的反应条件.同时,发展了两种新型的高活性热裂解催化剂即氧化铁负载的铋催化剂和钛酸催化剂,并对其进行了一系列表征.

1 实验部分

1.1 试剂

硝酸铋,硝酸铁,二氧化钛(P25),硝酸,氢氧化钠,碳酸钠等均为市售分析纯或化学纯试剂.

氨基甲酸酯热裂解底物:1,6-己二氨基甲酸甲酯(MHDC)、1,6-己二氨基甲酸乙酯(EHDC)、1,6-己二氨基甲酸丁酯(BHDC)、4,4-二苯基甲烷二氨基甲酸乙酯(EMDC)、甲苯-2,4-氨基甲酸乙酯(ETDC),N-苄基氨基甲酸乙酯(EPC)均为实验室合成,纯度96%~98%.

离子液体:1-甲基-3-丁基咪唑四氟硼酸离子液体(BMImBF₄)、1,2-二甲基-3-丁基咪唑四氟硼酸离子液体(BMMImBF₄)、1,2-二甲基-3-己基咪唑四氟硼酸离子液体(HMMImBF₄)、1,2-二甲基-3-辛基咪唑四氟硼酸离子液体(OMMImBF₄)、1,2-二甲基-3-丁基咪唑双(三氟甲磺酸)亚胺离子液体(BMImTFSI)、1,2-二甲基-3-丁基咪唑三氟甲磺酸离子液体(BMMImTfO)、N-四丁基双(三氟甲磺酸)亚胺离子液体([N₄₄₄₄]TFSI)和P-四丁基双(三氟甲磺酸)亚胺离子液体([P₄₄₄₄]TFSI)等均为实验室自制,纯度>98%.使用前在100℃和1.33×10³Pa真空条件下干燥12h.

1.2 催化剂制备

1.2.1 Bi₂O₃/Fe₂O₃ 催化剂制备 称取3.015g Bi(NO₃)₃·5H₂O和93.8g Fe(NO₃)₃·9H₂O固体,加入10mL浓硝酸,用125mL超纯水溶解,即为溶液1;称取50g Na₂CO₃固体,用250mL超纯水溶解,即为溶液2;在搅拌条件下,将溶液1缓慢地滴入溶液2中,持续搅拌2h,静置,陈化过夜,用蒸馏水洗涤至中性,烘干,然后在500℃下焙烧4h.

1.2.2 HTi_xO_y 催化剂制备 称取28g NaOH固体放入水热釜中,加70mL水搅拌溶解,再称取5g TiO₂(P25)固体,加入到上述NaOH溶液中,搅拌均匀后,取出磁子,在200℃下反应24h.用2L 0.1mol/L的稀硝酸洗涤反应物,再用大量的去离

子水洗涤至中性,在80℃下烘干.

1.2.3 按文献[24]制备 ZnO 配制100mL 1mol/L的Zn(NO₃)₂水溶液和200mL 1.2mol/L的NaHCO₃水溶液,分别记作溶液1和溶液2,在70℃、充分搅拌的条件下,将溶液2以5mL/min的速度滴入溶液1中,保持温度不变,持续搅拌0.5h,静置陈化1h,用1000mL的去离子水洗涤沉淀,重复3次,确保将残余离子全部除去,将所得固体在105℃下烘干过夜,研磨,过筛,使颗粒尺寸小于200μm,最后在350℃下煅烧3h.

1.2.4 按文献[25]制备 Al₂O₃ 配制一定浓度的Al(NO₃)₃·9H₂O溶液,搅拌下,滴加氨水至pH=8~9,继续搅拌4h,静置老化10h,抽滤减压条件下,用去离子水和无水乙醇反复轮流洗涤3次,100℃干燥10h,焙烧.焙烧为空气条件下程序升温至280℃,保持2h,从280℃程序升温至550℃保持4h,冷却.

1.3 热分析过程

1.3.1 热重分析 将氨基甲酸酯,催化剂,离子液体按比例定量研磨均匀,组成测试样品.称取20mg左右样品,放入100μL陶瓷坩埚,再置于热分析仪中(Mettler Toledo TGA1),升温速率为10℃/min,高纯氮气吹扫速率为50mL/min,从30℃升高到设定的温度.按T₁温度为样品分解温度(样品在的失重1%的温度,即氨基甲酸酯失重2%的温度),T_m为最大速率失重温度.每个样品至少平行测试3次,取重复性最好的曲线.

1.3.2 差热分析 称取20mg左右样品,将其放入70μL铝坩埚,再置于差热扫描分析仪(Mettler Toledo DSC822e)中.分析方法由30℃升温至240℃,速率为10℃/min,高纯氮气吹扫速率为50mL/min.

1.4 催化剂表征

1.4.1 FT-IR 利用Thermo Nicolet 5700傅立叶变换红外光谱仪对催化剂进行了红外表征.

1.4.2 XRD 催化剂的体相组成分析是在日本D/MAX-RB型转靶X射线衍射仪上进行的,Cu靶(Kα, λ = 1.5405Å),管电流为40mA,管电压为40kV.扫描范围2θ为10°~90°,步宽等于0.017°.XRD测试之前,充分研细样品,然后将其置于一窗口尺寸为15×12×2mm的玻璃片上进行分析.

1.4.3 XPS 催化剂表面组成是利用英国VGES-CALAB 210型光电子能谱仪进行分析.主真空室基础真空为4.5×10⁻⁹Pa,激发源为300W Mg Kα线,

通能(Pass Energy)为20 eV, 步长0.08 eV; 以污染碳的C 1s = 284.8 eV 结合能进行荷电校正. 谱图采集和数据处理采用VG Eclipse Data System V1.7t 版本.

1.4.4 SEM 催化剂表面形貌是用JSM-5600 型扫描电子显微镜(SEM)观察的.

1.4.5 BET 催化剂的比表面积、孔径以及孔容的测定是在美国Quantachrome autosorbIQ2 比表面积测定仪上通过在-197 ℃物理吸附N₂ 实现的. 催化剂的比表面测试在300 ℃抽真空至0.1 Pa 后进行.

1.5 热裂解产物的检测

采用热重-质谱联用的方法, 对MHDC 热裂解后的产物进行了在线检测, 从其分子离子质谱图(图1)中得到了核质比为 $m/z=31,32$ 离子的分子离子峰, 其均为甲醇的分子碎片, 确定了MHDC 热裂解后的产物之一为甲醇, 因此所得产物应为目标产物.

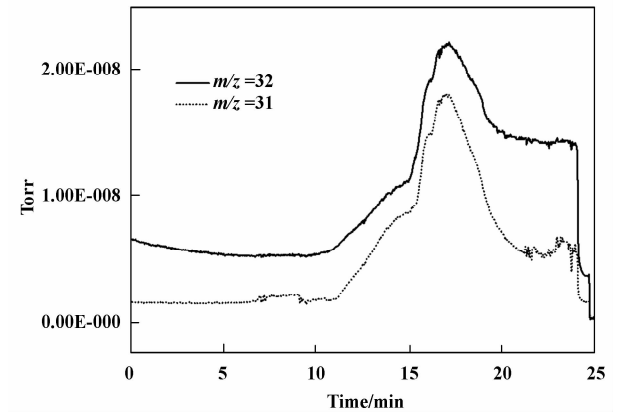


图1 MHDC 热裂解产物的MS 曲线

Fig. 1 MS curves for product of MHDC thermal cleavage

热重-质谱联用: 热重-质谱联用系统是由热分析仪(Mettler Toledo TGA1) 和在线质谱仪(Ametek Dymaxion 200 四极质谱仪) 组成. 实验中高纯氮气吹扫速率为50 mL/min, 温度范围从100 ~ 350 ℃, 程序升温速率为10 ℃/min.

2 结果与讨论

2.1 热分析法研究热裂解过程

2.1.1 溶剂的选择 对于液相法催化氨基甲酸酯热裂解生成异氰酸酯过程, 溶剂的选择十分重要. 使用的溶剂不仅作热载体, 及时为反应系统提供适当的热量减少反应温度梯度, 而且该溶剂能降低反应体系中-NCO, -OH 活性官能团的浓度, 从而抑制

副反应的发生. 一般使用的溶剂应具有以下特点: 溶解性强; 不与反应物和产物发生反应; 沸点较高; 具有较低的蒸汽压^[26-27]. 目前, 研究中使用的溶剂主要有邻苯二甲酸二酯、高沸点烷烃, 甲基硅油等. 由于离子液体具有较强的溶解能力, 较高的比热容, 且几乎没有蒸汽压, 因此离子液体非常适合作为热裂解过程中的溶剂. 我们模拟了实际热裂解过程中的反应温度, 使用热重法比较了离子液体与其他溶剂的挥发性. 图2 中给出了离子液体BMMImBF₄ 与其他常用溶剂的热重曲线, 温度由

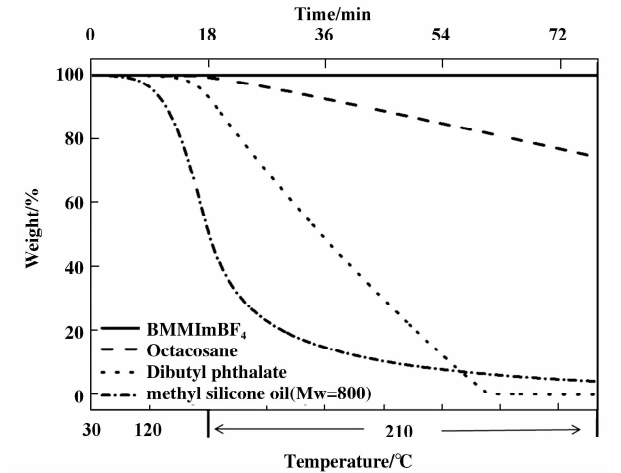


图2 不同溶剂的热重曲线

Fig. 2 TGA curves of various solvents

30 ℃升温到210 ℃, 升温速率为10 ℃/min, 并在210 ℃保持1 h. 由图2 热重曲线可以看出, 离子液体BMMImBF₄ 在考察过程中, 其质量几乎没有变化; 正二十八烷作为高沸点烷烃(沸点440 ℃), 其质量在升温过程中虽然没有明显变化, 但是在恒温阶段有26%的失重; 邻苯二甲酸二丁酯在升温过程中就有失重现象, 210 ℃保持1 h 后, 最终全部失重; 分子量为800 的甲基硅油与邻苯二甲酸二丁酯类似, 最终仅有4%的质量剩余. 由此可以得出, 从溶剂的低挥发性和热稳定性角度来说, 其他溶剂在反应过程中都会有质量损失, 离子液体为最佳选择.

2.1.2 催化剂的筛选 液相热裂解法制备异氰酸酯, 虽然在没有催化剂存在时也可发生反应, 但是其反应速率较慢、反应时间长. 虽然可以通过升高温度来提高反应速度, 但反应温度过高会导致异氰酸酯发生聚合反应或逆反应, 从而影响选择性和收率. 因此, 采用液相热裂解法制备异氰酸酯时, 选择合适的催化剂是非常必要的^[28]. 采用了热重分析

法,考察了几种催化剂对 MHDC 在离子液体 BMImBF₄ 中起始热分解温度的影响. 样品中 MHDC, BMImBF₄ 和催化剂的质量比为 100 : 99 : 1. 样品失重 1% 时, 则 MHDC 的失重为 2%, 按此时温度为 MHDC 分解温度. 由图3可以看出, 在无催化剂

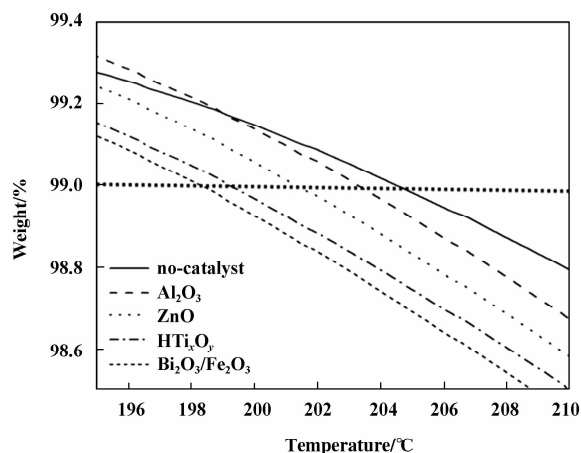
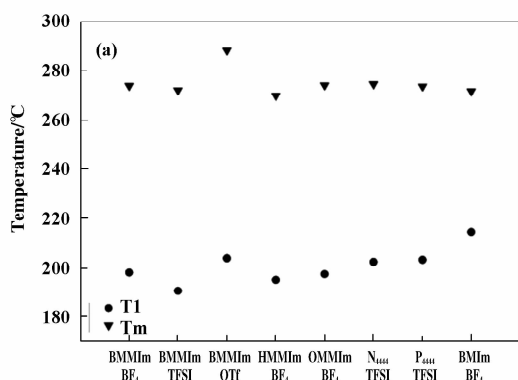


图3 几种催化剂对 MHDC 热裂解效果

Fig. 3 Effect of several catalysts for MHDC thermal cleavage



时, MHDC 在离子液体中的分解温度为 204.3 °C, 所选用的酸性催化剂都可以使 MHDC 的分解温度提前. 但是传统的 Al₂O₃ 和 ZnO 催化剂仅仅使 MHDC 的热分解温度分别下降了 1.1 和 3.1 °C, 而 HTi_xO_y 和 Bi₂O₃/Fe₂O₃ 使得 MHDC 得分解温度分别下降了 5.1 和 6.1 °C. 因此, HTi_xO_y 以及 Bi₂O₃/Fe₂O₃ 具有更加明显的催化效果.

2.1.3 离子液体的影响 对于离子液体与催化剂组成的催化体系来说, 离子液体的结构与性质对氨基甲酸酯热裂解生成异氰酸酯过程也起着非常重要的作用. 以 Bi₂O₃/Fe₂O₃ 为催化剂, 在一系列离子液体介质中研究了 MHDC (图 4a) 的热裂解情况. 样品组成为: $w_{MHDC} : w_{Bi_2O_3/Fe_2O_3} : w_{IL} = 100 : 1 : 99$. 样品在不同离子液体中的失重 1% 分解温度(T1)与最大失重温度(Tm)的变化趋势基本是一致的. 图 4a 中 MHDC 在不同离子液体中热分解行为表明, 离子液体阴、阳离子均对催化体系的活性有不同程度的影响. 首先, 对于具有相同阳离子的 3 种离子液体来说, 即 BMImBF₄, BMImTFSI, BMImOTf, 不同

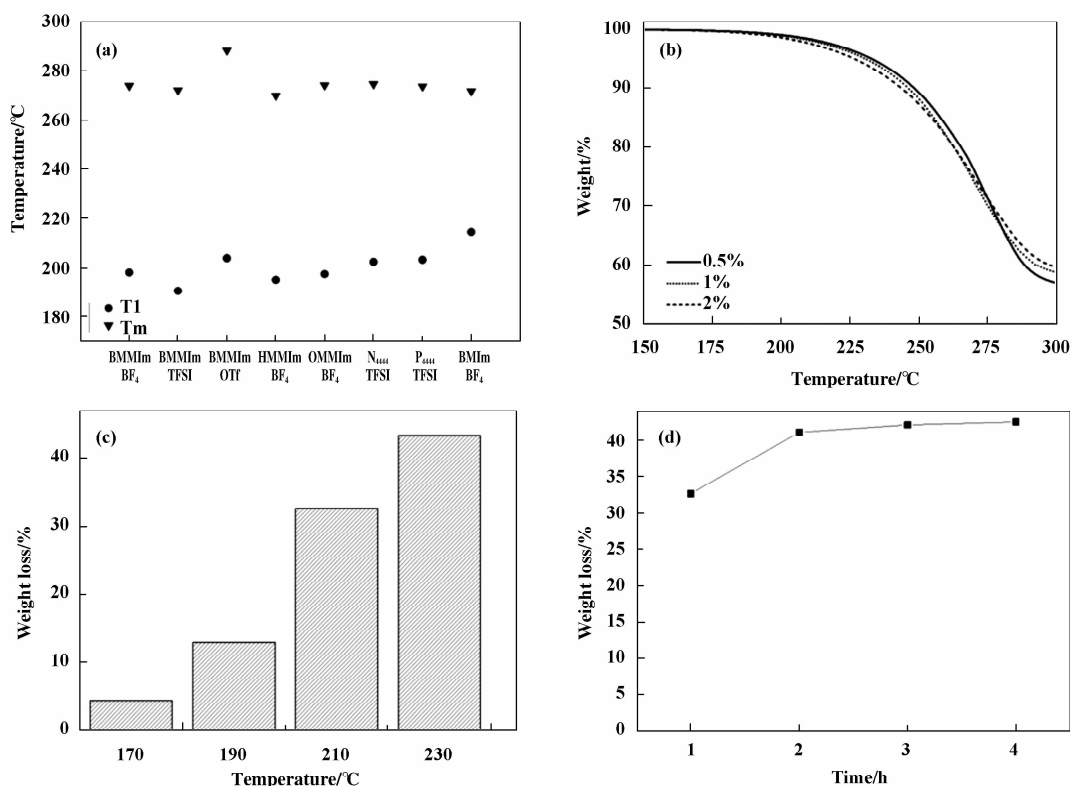


图4 (a) 离子液体对 MHDC 热裂解的影响; (b) Bi₂O₃/Fe₂O₃ 催化剂用量对 MHDC 热裂解的影响;

(c) 反应温度对 MHDC 热裂解的影响; (d) 反应时间对 MHDC 热裂解的影响

Fig. 4 (a) Effect of different ionic liquids for MHDC thermal cleavage; (b) Effect of amount of

Bi₂O₃/Fe₂O₃ for MHDC thermal cleavage; (c) Effect of reaction temperature for

MHDC thermal cleavage; (d) Effect of reaction time for MHDC thermal cleavage

的阴离子对于 MHDC 的热裂解具有明显的影响, 其活性 $\text{BMMImTFSI} > \text{BMMBF}_4 > \text{BMMImOTf}$; 其次, 对于阴离子为 BF_4^- 离子液体, 随着咪唑环上取代基链长的增长, 其活性先降低后升高, $\text{HMMIm} > \text{OMIm} > \text{BMMIm}$, 这可能与 MHDC 在不同离子液体中的溶解性有关; 最后对于具有相同 TFSI^- 阴离子的离子液体来说, 其活性顺序为 $\text{BMMIm} > \text{N}_{4444} \approx \text{P}_{4444}$. 以上结果表明, 通过调节离子液体的结构, 可能控制离子液体的催化活性. 值得一提的是, MHDC 在 BMMImBF_4 中的起始分解温度最高, 这可能与 BMMImBF_4 的咪唑环 C2 上活泼氢有关, 其可以与生产的 HDI 发生作用, 导致催化体系的活性下降. 由于 BMMImTFSI 的价格昂贵, 不适合作为大热裂解反应的溶剂, 基于离子液体成本的考虑, 选用了 BMMImBF_4 作为热裂解反应的溶剂和热载体.

2.1.4 反应条件的影响 首先考察了 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的不同用量对 MHDC 在 BMMImBF_4 离子液体中热裂解的影响. 图 4b 是 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的用量分别为 MHDC 质量的 0.5%, 1%, 2% 的热重曲线, MHDC 在样品中的质量分数为 50%, 考察的温度范围是 30 ~ 300 °C. 随着催化剂用量的增加, 样品的 T_1 温度有所下降, 但是同时样品剩余的质量也在增加, 可能是催化剂对生成的 HDI 的副反应也有催化作用, 比如 HDI 的自聚. 因此, 在实验中选择催化剂的用量为 MHDC 质量的 1%, 既可以有效催化 MHDC 裂解, 降低其分解温度, 又不至于发生较多的副反应.

通过热重分析仪模拟了实际热裂解过程中的温度条件, 考察了反应温度的影响. 温度变化由 30 °C 升温到设定温度 (升温速率为 10 °C/min), 并保持 1 h 后, 观察 MHDC ($w = 50\%$) 在 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{BMMImBF}_4$ 催化体系中质量变化, 从而得到其热裂解的信息. 由图 4c 可以看出, 温度在 170 °C 时, MHDC 在离子液体催化体系下就可以分解, 但 1 h 后样品失重仅为 4.5%, 也就是仅有 9% 的 MHDC 发生了分解, 表明较低的反应温度难以达到满意的裂解效果. 随着温度的增高, MHDC 的分解质量逐步增加, 到 210 °C 时 MHDC 的分解率有显著的提高 (65%). 虽然进一步增加温度, MHDC 的分解率仍可进一步增加, 但实际热裂解反应时, 其温度应尽量降低, 减少副反应, 所以 210 °C 可作为 MHDC 热裂解的合适温度.

热重分析方法由 30 °C 升温到 210 °C (升温速率为 10 °C/min), 然后恒温, 并保持到设定时间, 考察了反应时间对 MHDC 热裂解的影响. 样品组成为: $w_{\text{MHDC}} : w_{\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3} : w_{\text{IL}} = 100 : 1 : 99$. 由图 4d 可知, 随着时间的延长, MHDC 的失重率也随着增加, 当保持的温度为 2 h 时, 样品失重为 41.5%, MHDC 的失重则为 83%. 再继续增长时间, 虽然样品失重略微上升, 但是增加的量并不大. 因此, 可以认为反应 2 h 为比较适的合热裂解时间.

2.1.5 不同底物在离子液体催化体系中的热裂解情况 此外, 通过热重分析方法对几种不同的氨基甲酸酯在 $\text{BMMImBF}_4 + \text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (分别为样品总质量的 49% 和 1%) 催化体系的热裂解行为也进行了分析. 样品失重 1% 温度 (T_1) 及最大失重温度 T_m 归纳在图 5 中, 所分析样品的 T_1 和 T_m 所呈现的趋势是一致的. 对于生成 HDI 的不同的氨基甲酸

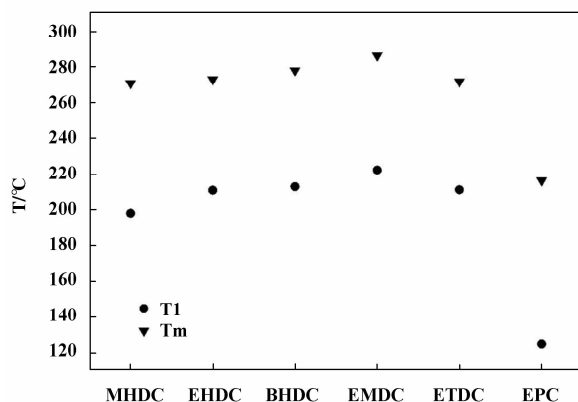


图5 不同底物在 $\text{BMMImBF}_4 + \text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化体系中热裂解情况

Fig. 5 Thermal cleavage of various *N*-substituted carbamate in the catalytic system contained $\text{BMMImBF}_4 + \text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$

酯前体来说, 其分解温度由高到低依次是 $\text{BHDC} > \text{EHDC} > \text{MHDC}$, 可以看出 BHDC 最难分解, 这可能与丁基的供电子能力较强, 从而使氨基甲酸酯上的 C—O 键较难断裂有关. 芳香基的氨基甲酸酯 EMDC 和 ETDC 与脂肪基的氨基甲酸酯 EHDC 相比, 其分解温度稍高, 可能也是与苯环的供电子能力有关. 另外, EPC 作为单酯, 其分解温度最低, 在 120 °C 左右就已经开始分解.

2.1.6 DSC 测试氨基甲酸酯热裂解副反应 采用 DSC 手段对 MHDC 在 BMMImBF_4 催化体系中热裂解的吸放热行为进行了表征, 从而可以大致推断其

热裂解历程. 考察的样品组成为 $w_{MHDC} : w_{cat.} : w_{IL} = 100 : 1 : 99$. 图6给出了MHDC在无催化剂, 以及 HTi_xO_y 和 Bi_2O_3/Fe_2O_3 催化剂存在时的DSC曲线. 图中40℃左右的吸热峰为BMMImBF₄的熔化峰^[29]; 80~110℃的较宽的吸热峰为MHDC的熔化峰, 由于离子液体的存在, 使其熔化峰宽化.

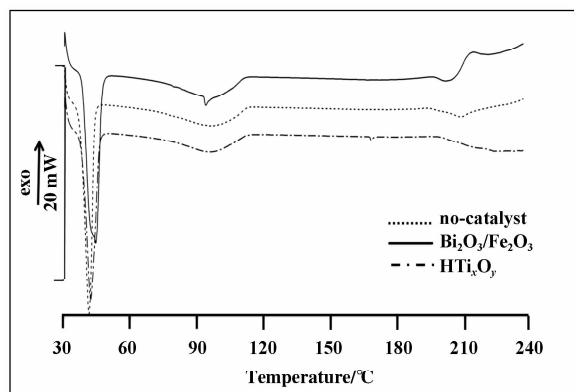


图6 不同催化剂催化MHDC热裂解的DSC曲线
Fig. 6 DSC curves for MHDC thermal cleavage over different catalysts

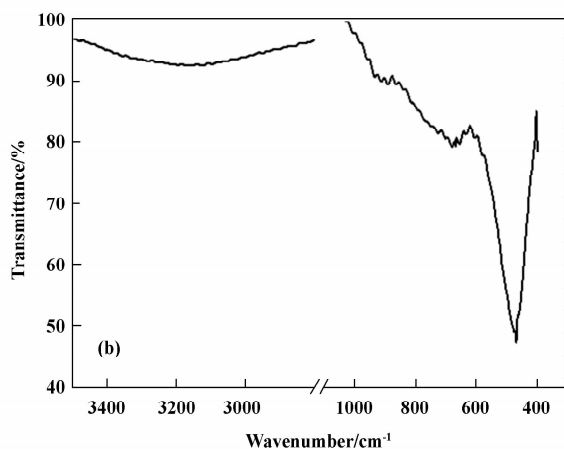
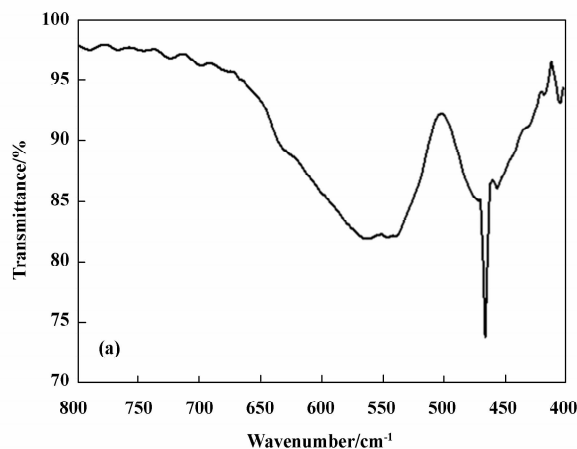


图7 催化剂的红外光谱图
Fig. 7 FT-IR spectra of catalysts
a) Bi_2O_3/Fe_2O_3 ; b) HTi_xO_y

2.2.2 XRD 表征 为了深入的了解催化剂的结构, 我们利用XRD分析了 Bi_2O_3/Fe_2O_3 和 HTi_xO_y 催化剂的体相组成(图8). 由图8a可知, Bi_2O_3/Fe_2O_3 催化剂主要展现出了氧化铁的特征峰(JCPDS 24-0072), 证明在焙烧过程中有 Fe_2O_3 相形成, 其在33.0°, 35.5°, 54.1°出现的衍射峰分别对应的是 Fe_2O_3 的(104), (110)和(116)晶面的特征衍射峰;

190℃以上3条DSC曲线的趋势有所不同: 对于没有催化剂的样品来说, 先出现一个热裂解的吸热峰^[30], 然后有缓慢放热的趋势, 说明MHDC热裂解后发生了HDI聚合的副反应, 但不是很剧烈; 加入 Bi_2O_3/Fe_2O_3 催化剂后, 出现热裂解的吸热峰后有明显放热的趋势, 表明 Bi_2O_3/Fe_2O_3 催化剂的加入不仅会催化氨基甲酸酯的热裂解反应, 也会催化HDI的聚合的副反应; 值得一提的是, 加入 HTi_xO_y 催化剂后, 只有热裂解的吸热峰, 没有放热峰被检测到, 意味着该催化剂不仅有催化热裂解的作用, 而且具有抑制副反应的作用.

2.2 催化剂的表征

2.2.1 FT-IR 图谱 首先, 对合成的两种催化剂进行了红外表征. 图7a为 Bi_2O_3/Fe_2O_3 催化剂的红外图谱, 图中波数在560 cm^{-1} 左右的吸收峰为Fe—O特征吸收峰^[31]; 而波数在470 cm^{-1} 左右的吸收峰则是担载的Bi—O的特征吸收峰^[8]. 图7b是 HTi_xO_y 催化剂红外图谱, 波数在700和480 cm^{-1} 左右的吸收峰为Ti—O—Ti特征吸收峰^[32], 而吸收峰在3 200 cm^{-1} 左右的宽峰则表明了有H—O键的存在.

另外, 在图8a中没有观察到Bi氧化物的特征衍射峰, 其原因可能高分散于载体表面或也可能其粒径太小未被检测到. 图8b是 HTi_xO_y 催化剂的XRD图, 从其在8.1°, 11.5°, 25.1°出现的衍射峰表明 $H_2Ti_8O_{17}$ 为其主晶相(JCPDS 36-0656), 并且伴随有少量的 TiO_2 形成.

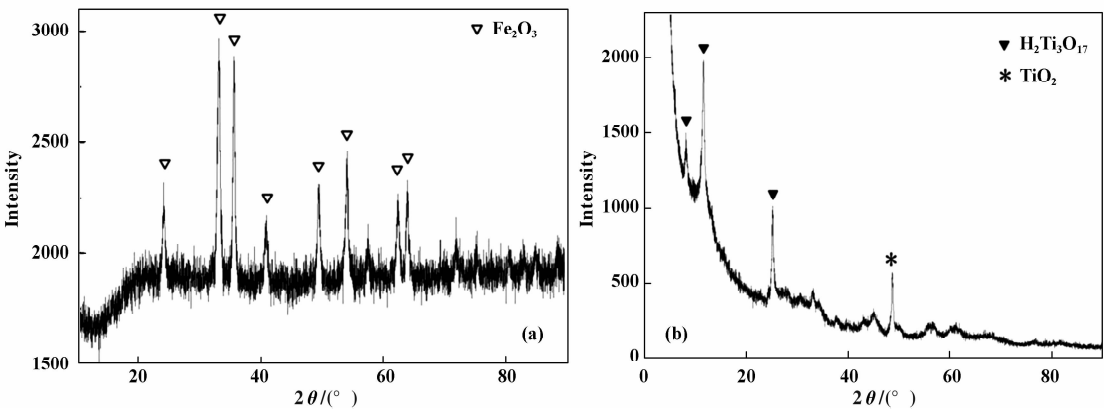


图8 合成的催化剂 XRD 谱图
Fig. 8 XRD patterns of prepared catalysts
a) $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$; b) HTi_xO_y

2.2.3 XPS 分析 采用 XPS 技术分析了两种催化剂各组分的化学状态和相互作用. 对于 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂, 从 Bi 4f 的 XPS 精细谱中可以看出 Bi 4f_{7/2} 结合能为 159.13 eV, 基本一致于 Bi_2O_3 的标准 XPS 谱图, 因此铋的化学状态应该为 Bi^{3+} ; 而 Fe 2p_{3/2} 结合能为 710.31 eV, 表明其主要价态为+3 价, 以 Fe_2O_3 形式存在, 这与 XRD 结果是一致的; O 1s 图谱有两个峰, 这两种氧分别归属于 Fe—O 或

Bi—O 中的氧和表面的吸附氧^[33-34]. 此外, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂表面 Bi/Fe 原子浓度比为 1/5, 远大于计算值 1/55 (Bi 的担载量(*w*)为 5%), 说明 Bi 原子富集在催化剂的表面. 对于 HTi_xO_y 催化剂, Ti 2p_{3/2} 结合能为 458.8 eV, 说明其价态为+4 价; O 1s 图谱也有两个峰, 应分别对应于 Ti—O 和 O—H 键的氧化物种^[35].

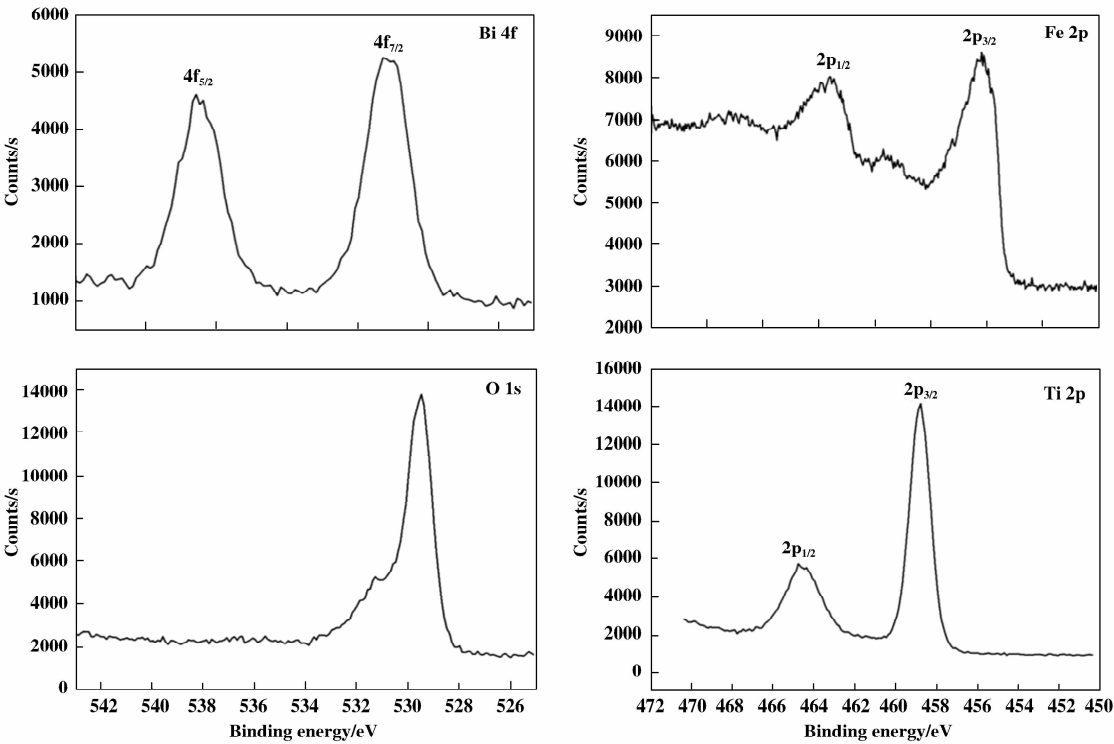


图9 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂 Bi 4f, Fe 2p, O 1s 的 XPS 谱图以及 HTi_xO_y 催化剂 Ti 2p XPS 图谱
Fig. 9 XPS spectra of Bi 4f, Fe 2p, O 1s for $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ and XPS spectra of Ti 2p for HTi_xO_y

2.2.4 SEM 图片 对合成的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 HTi_xO_y 催化剂的表面形貌组成进行了 SEM 分析, 结果见图 10. 对于 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂, 氧化铋活性组分颗粒较为分散地附着在夹层状的氧化铁表面, 大部分颗粒直径小于 $1\ \mu\text{m}$. 而基于钛酸的催化剂的表面形貌, 则呈纳米棒状结构, 且棒体较为均匀, 其长度在大致在 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 之间.

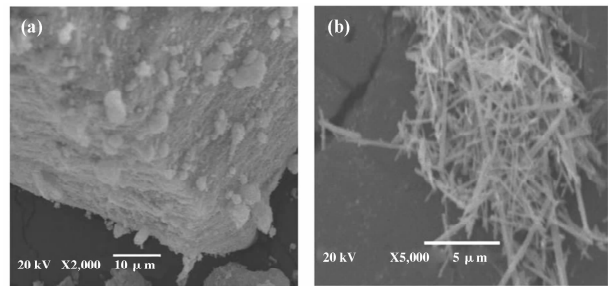


图 10 催化剂 SEM 图片
Fig. 10 Images of SEM for catalysts
(a) $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$; (b) HTi_xO_y

2.2.5 BET 表征 我们对合成的两种催化剂的基本物理性质进行了 BET 分析, 其结果归纳在表 1 中. BET 分析结果表明 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 HTi_xO_y 催化剂的比表面积并不是很大, 仅为 19.01 和 $20.27\ \text{m}^2/\text{g}$, 可能烧结效应是造成其比表面积低的主要原因, 同时也说明钛酸催化剂应为实心纳米棒状结构, 而非纳米管结构. 另外, 发现本工作中所合成的两种催化剂都是介孔材料, 平均孔径分别为 7.87 和 $2.91\ \text{nm}$.

表 1 催化剂的 BET 参数

Table 1 Parameters of the catalysts

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$d_p/(\text{nm})^a$	$v_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})^b$
$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$	19.01	7.87	0.374
HTi_xO_y	20.27	2.91	0.147

a. average pore size; b. average pore volume

3 结论

采用准确快速的热分析方法对离子液体催化体系中氨基甲酸酯液相催化热裂解法合成异氰酸酯过程进行了系统的研究. 实验结果表明: (1) 具有高稳定性, 低挥发性离子液体非常适合作为液相催化热裂解的溶剂; (2) 发展的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 HTi_xO_y

催化剂对 MHDC 热裂解生成 HDI 具有明显催化活性; (3) 优化了 $\text{BMMImBF}_4 + \text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化体系中 MHDC 热裂解条件; (4) DSC 分析结果说明 HTi_xO_y 催化剂不仅有催化热裂解的作用, 而且具有抑制副反应的作用. 此外, 还对合成的两种催化剂的物化性质进行了详细的表征, 包括 FT-IR, XRD, XPS, SEM, BET 等, 为今后研究催化剂的在热裂解过程作用机理打下了基础.

参考文献:

[1] Adams P, Baron F A. Esters of carbamic acid [J]. *Chem Rev*, 1965, **65**: 567-602.
[2] Vauthey I, Valot F, Gozzi C, *et al.* An environmentally benign access to carbamates and ureas [J]. *Tetra Lett*, 2000, **41**(32): 6347-6350.
[3] Honaker M T, Hovland J M, Nicholas Salvatore R. The synthesis of tertiary and secondary phosphine and their application in organic synthesis [J]. *Curr Org Synth*, 2007, **4**(1): 31-45.
[4] Toatsu M. DE [P], 3,540,863, 1987.
[5] Aktiengesellschaft B. DE [P], 4,412,327, 1994.
[6] Han Bing(韩冰), Hu Ting-wei(胡庭维), Qin Xian-ye(覃显业), *et al.* Research in the synthesis of dialkyl hexamethylene-1,6-diylidicarbamate (1,6-己二氨基甲酸酯合成的研究进展) [J]. *Chem Ind Eng*(化工进展), 2013, **32**(5): 1081-1085.
[7] Sun Da-lei(孙大雷), Xie Shun-ji(谢顺吉), Deng Jian-ru(邓剑如), *et al.* Progress in clean synthesis of hexamethylene-1,6-diisocyanate(HDI 合成工艺研究进展) [J]. *Chem Ind Eng*(化学工业与工程), 2010, **27**(3): 271-277.
[8] Dai Y S, Wang Y, Yao J, *et al.* Phosgene-free synthesis of phenyl isocyanate by catalytic decomposition of methyl N-Phenyl carbamate over Bi_2O_3 catalyst [J]. *Catal Lett*, 2008, **123**(3/4): 307-316.
[9] Lewandowski G, Milchert E. Thermal decomposition of methylene-4,4-di(ethylph- enylcarbamate) to methylene-4,4-di(phenylisocyanate) [J]. *J Hazard Mater*, 2005, **119**(1): 19-24.
[10] Kohlstruk S, Kreczinski M, Michalczak H W. US [P] 7,371,891, 2008.
[11] Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chem Rev*, 1999, **99**(8): 2071-2084.
[12] Wasserscheid P, Keim W. Ionic liquids-new “Solutions” for transition metal catalysis[J]. *Angew Chem Int*

- Ed, 2000, **39**(21): 3772-3789.
- [13] a. Dupont J, Fonseca G S, Umpierre A P, *et al.* Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: recyclable catalysts for biphasic hydrogenation reactions [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**(16): 4228-4229.
b. Zhang Xin (张欣), Yang Cai-ling (杨彩玲), Song Wei-wei (宋伟伟), *et al.* IL-Based nanoparticles palladium: a highly efficient catalyst for double carbonylation reaction to the preparation of α -keto amide (离子液体体制备纳米钯催化碘代芳烃双羰化反应合成 α -酮酰胺) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 312-316.
- [14] a. Zhang Q H, Zhang S G, Deng Y Q. Recent advances in ionic liquid catalysis [J]. *Green Chem*, 2011, **13**(10): 2619-2637.
b. Zhang Lei (张磊), Xu Xiu-juan (徐秀娟), Liu Pu (刘蒲). Preparation, characterization and catalytic performance of 1-butyl-4-formylpyridinium bromide bonded on chitosan derivative (1-正丁基-4-吡啶甲醛溴化物键合壳聚糖衍生物的制备、表征及其催化性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(4): 323-330.
c. Lu Chao (鲁超), Su Er-zheng (苏二正), Wei Dong-zhi (魏东芝), *et al.* The applications of deep eutectic solvents in biocatalysis (深共熔溶剂的生物催化应用) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(4): 390-401.
- [15] Sun D L, Luo J Y, Wen R Y, *et al.* Phosgene-free synthesis of hexamethylene-1,6-diisocyanate by the catalytic decomposition of dimethylhexane-1,6-dicarbamate over zinc-incorporated berlinite (ZnAlPO_4) [J]. *J Hazard Mater*, 2014, **266**: 167-173.
- [16] Zhao X Q, Wang Y J, Wang S F, *et al.* Synthesis of MDI from dimethyl carbonate over solid catalysts [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2002, **41**(21): 5139-5144.
- [17] Chen Dong (陈东), Liu Liang-ming (刘良明), Wang Yue (王越), *et al.* Catalytic decomposition methylene di(phenylene carbamate) by ZnO (氧化锌催化二苯甲烷二氨基甲酸甲酯分解反应) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2005, **26**(11): 987-992.
- [18] Wang Q Y, Kang W K, Zhang Y, *et al.* Solvent-free thermal decomposition of methylenediphenyl di(phenyl-carbamate) catalyzed by nano- Cu_2O [J]. *Chin J Catal*, 2013, **3**(34): 548-558.
- [19] Rosenthal R, Zajacek J G. US [P], 3,919,279, 1975.
- [20] Tsumura R, Takaki U, Abe T. US [P], 4,081,472, 1978.
- [21] Liu B Y, Li Y, Zhang L, *et al.* Thermal degradation kinetics of poly(*N*-adamantyl-exo-nadimide) synthesized by addition-polymerization [J]. *J Appl Polym Sci*, 2007, **103**(5): 3003-3009.
- [22] Zhang J Q, Gao H X, Su L H, *et al.* Non-isothermal thermal decomposition reaction kinetics of 2-nitroimino-5-hexahydro-1,3,5, -triazine (NNHT) [J]. *J Hazard Mater*, 2009, **167**(13): 205-208.
- [23] Boonchom B, Danvirutai C, Thongkam M. Non-isothermal decomposition kinetics of synthetic serra-brancaite ($\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) precursor in N_2 atmosphere [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2010, **99**(1): 357-362.
- [24] Hyun M J, Shin M, Kim Y J, *et al.* Phosgene-free decomposition of dimethylhexane-1,6-dicarbamate over ZnO [J]. *Res Chem Intermed*, 2016, **42**(1): 57-70.
- [25] Ma Y, Wei Q L, Ling R W, *et al.* Synthesis of mesoporous alumina with yeast cell as bio-template [J]. *Micro Mes Mater*, 2013, **165**: 177-184.
- [26] Günter H, Rommer S, Hartmut K, *et al.* US [P], 5,043,471, 1991.
- [27] Dleter S O, Christian R, Bergisch G, *et al.* US [P], 5,883,291, 1999.
- [28] Pedro U, Marc S, Pilar S, *et al.* A new and efficient catalytic method for synthesizing isocyanates from carbamates [J]. *Tetra Lett*, 2002, **43**(9): 1673-1676.
- [29] Fredlake C P, Crosthwaite J M, Hert D G, *et al.* Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids [J]. *J Chem Eng Data*, 2004, **49**(4): 954-964.
- [30] Li X T, Li H Q, Liu H T, *et al.* Non-isothermal thermal decomposition reaction kinetics of dimethylhexane-1,6-dicarbamate (HDC) [J]. *J Hazard Mater*, 2011, **198**: 376-380.
- [31] Liu Xiao-feng (刘晓峰), Mi Chang-huan (米常焕), Zhang Wen-qing (张文庆), *et al.* Preparation and electrochemical lithium storage of 3D $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /nitrogen-doped graphene/carbon nanotubes nanocomposites (3D $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /掺氮石墨烯/碳纳米管复合材料及其储锂性能) [J]. *Chin J Inor Chem* (无机化学学报), 2014, **30**(2): 242-250.
- [32] Wang Ting (王婷), Yan Xiao-qing (严孝清), Zhao Shi-shun (赵士舜), *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of three-dimensionally ordered mesoporous/macroporous TiO_2 microspheres (三维有序介孔/大孔 TiO_2 微球的制备、表征及光催化性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 359-366.
- [33] Dacquin J P, Dujardin C, Granger P. Surface recon-

struction of supported Pd on LaCoO_3 : consequences on the catalytic properties in the decomposition of N_2O [J]. *J Catal*, 2008, **253**(1): 37–49.

- [34] Venugopal A, Scurrrell M S. Low temperature reductive pretreatment of $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ catalysts, TPR/TPO studies and behaviour in the water-gas shift reaction [J]. *Appl*

Catal A: Gen, 2004, **258**(2): 241–249.

- [35] Wang P X, Liu S M, Feng Z, *et al.* Efficient synthesis of diphenyl carbonate from dibutyl carbonate and phenol using square-shaped Zn-Ti-O nanoplates as solid acid catalyst [J]. *RSC Adv*, 2015, **5**: 84621–84626.

Investigation of the Process for Isocyanate via the *N*-substituted Carbamate Thermal Decomposition in Ionic Liquid based Catalytic Systems by Thermal Analysis Techniques

HAN Yun-xiang^{1,2}, LIU Shi-min¹, WANG Pei-xue¹, DENG You-quan^{1*}

- (1. *State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*)

Abstract: The non-phosgene process for isocyanates via the *N*-substituted carbamate thermal cleavage reaction in ionic liquid based catalytic systems was investigated detailedly in virtue of thermal analysis techniques. In particular, the reaction conditions for thermal decomposition of dimethyl hexamethylene-1,6-dicarbamate (MHDC) was optimized using the thermal gravity analysis (TGA), including the type of ionic liquids as well as catalyst, amount of catalyst, reaction temperature, reaction time, and so on. Meanwhile, two novel catalysts with high activity were developed, namely, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ and HTi_xO_y , and a series of characterizations were also conducted. It is worth mentioning that the prepared HTi_xO_y could not only effectively promote the thermal cleavage reaction, but also suppress the secondary reactions.

Key words: isocyanate; ionic liquid; catalyst; thermal cleavage; thermal gravity analysis