

异氰酸酯的非光气工艺

任天瑞 汪永生 李鹏鸽[#]

(中国科学院化工冶金研究所 北京 100080 [#]太原师范学院 太原 030001)

摘 要 异氰酸酯是一类重要的化合物,在医药和农药等领域有广泛的用途。这类化合物常用的生产工艺是光气法,该工艺路线存在严重的环境缺陷。本文介绍和评价了近年来几种异氰酸酯的非光气合成方法及研究进展,其中两步氧化羰化法、还原羰化法,CO₂法和碳酸二甲酯法是较有工业化前景的方法。

关键词 异氰酸酯 非光气合成工艺

Advances of Research on the Nonphosgenated Process for Isocyanates

Ren Tianrui, Wang Yongsheng, Li Pengge[#]

(Institute of Process Engineering, CAS Beijing 100080 [#]Shanxi Teachers College Taiyuan 030001)

Abstract Isocyanates are important chemicals, widely used in medical and agricultural fields, and they are mostly produced by phosgenation, which, however, has severe environmental disadvantages. This paper reviews non-phosgenation methods for synthesis of isocyanates, including oxidative carbonization, reductive carbonization, CO₂ method, dimethylcarbonate method and amide pyrolysis, which are considered as green processes.

Key words Isocyanate, Non-phosgenation

异氰酸酯是一类重要的化工中间体,应用于制备聚胺酯泡沫塑料、涂料、人造橡胶、弹性纤维、合成皮革和医药、农药的合成。这类产品被广泛地应用于建筑、交通运输、矿山、机械、印刷、卫生和农业等领域。据统计 1998 年全球 TDI(甲苯二异氰酸酯)和 MDI(二苯甲烷二异氰酸酯)的产量分别为 118.5 万吨和 206.2 万吨。预计到 2003 年 TDI 总生产能力将达 190 万吨/年。MDI 需求量将以年均 6.5%~8%的速率递增。

传统的异氰酸酯生产工艺,国内外大部分采用液相光气法。该工艺工序多、装置复杂、生产过程中产生大量强腐蚀性的盐酸,致使设备投入增加,环境负担加重。同时由于光气剧毒,存在严重的安全隐患。从 20 世纪 80 年代初美国联碳公司(UCC)在印度博帕儿市发生光气泄漏事故造成惨重损失后,世界各国异氰酸酯厂商都在积极开发非光气法的异氰酸酯工艺。其中日本三井东压化学公司提出的还原羰基化法、旭化成公司提出的氧化羰基化法以及 Monsanto 公司提出的由苯胺和 CO₂生产 MDI 的工艺路线最有代表性。本文将有关异氰酸酯非光气合成研究

任天瑞 男,37岁,博士,从事有机化学研究。

国家自然科学基金资助项目(29982043)

2002-12-23 收稿,2003-04-20 修回

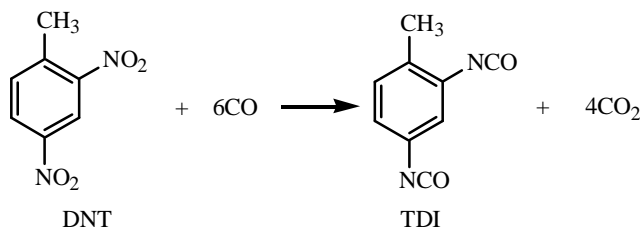
的进展介绍如下。

1 还原羰化法

关于还原羰化法的研究大部分是针对芳基类异氰酸酯的合成, 其中对 TDI 研究报道最多。该法由二硝基甲苯和一氧化碳为主要原料在高压下反应制得甲苯二异氰酸酯, 这个反应可分为一步法和两步法两种方法。

1.1 一步法

是异氰酸酯合成方法中最短的工艺路线, 以 TDI 为例, 反应式如下:



一步法制异氰酸酯需要的温度和压力通常为: 190~200℃ 和 19.6~29.4MPa, 可以在无溶剂的情况下反应, 也可以使用惰性溶剂, 后一种条件效果较好。

一步法的关键环节是寻找高活性高选择性的催化剂。美国 Olin 公司和日本住友化学株式会社在早期曾发表许多专利^[1~14]。表 1 列出 1977~1987 年一步羰化法制单或二异氰酸酯在催化剂方面的研究进展^[15]。

从表 1 可以看出, 这些催化剂的转化率普遍很高, 有的在选择性方面也表现甚好, 但存在催化效率底、寿命短的致命缺陷, 限制了产业化进程, 近十年来未见相关研究报导。

表 1 由硝基苯或 DNT 直接羰化制单或二异氰酸酯的催化系统

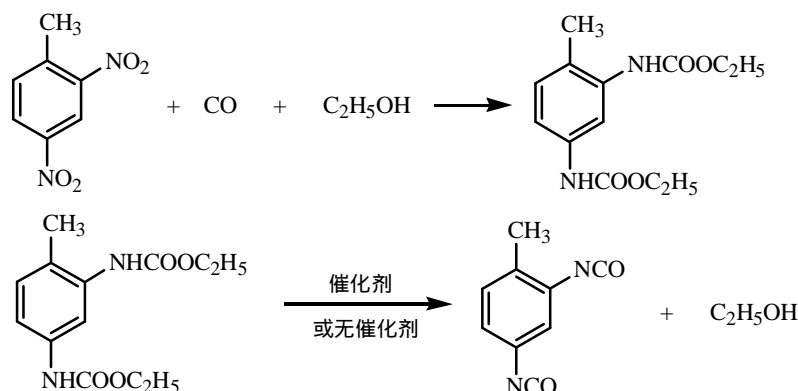
Tab.1 Catalytic systems for direct carbonylation of nitrobenzene or of 2,3-TDI to the corresponding mono- or diisocyanate

催化剂	溶剂	温度/℃	压力/bar	转化率/%	选择性/%	催化效率/%	文献
[HRu ₃ (CO) ₁₂] ⁺	CH ₃ CN	140	22	100	95	5	16
RhCl(CO) ₂ ·5Py · HCl·20Py	CB	205	50	100	90	60	17
(PPh ₃) ₂ Rh(CO)H·MoCl ₃	CB	25	80	100 ^d	100 ^d	10	18
Rh(10%)/Al ₂ O ₃	ODCB	200	240	100	70	≥18	19
PdCl-V ₂ O ₅ -4Py	----	200	100	100	90	122	20
PdCl ₃ (CO)(Nbu ₄)-VCl ₃ · 3THF	ODCB	120	1	98 ^d	96 ^d	28	21
Pd ₂ Mo ₂ cluster/AlO ₃ -30Py	ODCB	240	200	100	71	86	22
Pd(Py) ₂ Cl ₂ -10Fe ₂ O ₃ -FeVO ₄	ODCB	260	330	100	90	6	23
PdCl ₂ -5Py · MoO ₃ -2FeCl ₃	CB	190	200	98	67/94	56	24
Pd(4-MePy) ₂ Cl ₂ (CO) _x -FeCl ₃	----	200	85	100	70.9	----	25

转化率=转化物(mol)/底物(mol); 选择性=氨基甲酸酯(mol)/转化底物(mol); 催化效率: 每摩尔催化剂单位小时内转化成的异氰酸酯当量数。d 底物为 2,4,6-三硝基甲苯

1.2 两步法

由于由硝基苯羰化很难使产物停留在 -NCO 阶段, 因此, 几乎与研究一步法的同时, 美国氰胺公司即提出两步法, 在高温高压下以芳香族硝基化合物和 CO 为原料, 在醇类存在下进行反应, 第一步生成二氨基甲酸乙酯, 第二步热裂解或催化裂解制得异氰酸酯和乙醇, 乙醇可循环使用。



使用钌催化剂和路易斯酸,以 DNT 为原料,使 DETC(甲苯二氨基甲酸乙酯)的收率可达 80%~90%^[25],为得到高收率,CO 的初压需在 18.6~34.3MPa,反应温度为 190~200℃,但是作为助催化剂的路易斯酸,如三氯化铁对金属设备有强腐蚀性。此后 20 年的时间内,人们在寻找合适的过渡金属催化体系,探索环境友好的异氰酸酯非光气合成工艺方面做出不懈的努力^[33~36]。发现过渡金属中只有 BVIII 族的钌、铑、钯显出特别的活性。20 世纪 80 年代后期,有关硝基苯还原羰化高效催化剂的报道逐渐增多。表 2 列出过去十年中发现的效果较为理想的催化系统^[15]。

表 2 由硝基苯或 DNT 间接羰化制单或二氨基甲酸酯的催化系统

Tab.2 Catalytic systems for indirect carbonylation of nitrobenzene or of 2,3-TDI to the corresponding carbamate or dicarbamate

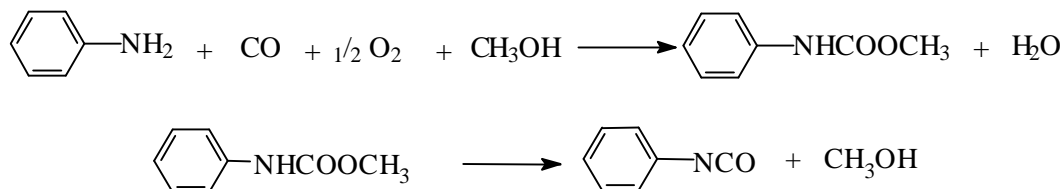
催化剂	溶剂	温度/℃	压力/bar	转化率/%	选择性/%	催化效率	文献
Ru(phpy)(CO) ₂ Cl-13NaOMe	DMSO-MeOH	150	90	100	80	15	27
Rh(Py) ₃ Cl/Al ₂ O ₃ -19FeCl ₃	MeOH	165	100	99	98	80	28
(PPN) ₂ RuRh ₄ (CO) ₆ -8bipy	HF-MeOH	170	60	98	88	37	29
(PPN) ₂ OsRh ₄ (CO) ₁₆ -8bipy	MeOH	170	60	100	89	≥59	29
Pd(dmpen) ₂ (BF ₄) ₂ -4dmpen	MeOH	135	80	86	86	271	30
Pd(dmpen) ₂ (OTf) ₂ -4dmpen	MeOH	135	80	100	84	311	30
Pd(Ph ₃ P) ₂ Cl ₂ -dppp-1.5K ₂ CO ₃	Benzene-MeOH	160	20	100 ^d	89 ^d	2 ^d	31
[Pd(tfa) ₂] ₂ -70phen-Ag(tfa)-30P-TSA	MeOH	135	60	95	83	788	32

转化率 = 转化物(mol)/底物(mol); 选择性 = 氨基甲酸酯(mol)/转化底物(mol); 催化效率: 每摩尔催化剂单位小时内转化成的异氰酸酯当量数。底物为对二硝基苯

可以看出, 两步法催化剂在选择性, 转化率方面没有特别优势, 但在压力要求和催化剂寿命方面还是取得一些进展, 而提高催化剂的稳定性往往是合成异氰酸酯的瓶颈。因此, 尽管那时已经兴起了多相钌催化剂催化苯胺(氧化羰化法)合成氨基甲酸酯的研究, 两步还原羰化法还是令研究者们热情不减。另一方面, 任何胺都是由硝基化合物还原而来, 与下面要讨论的氧化羰化法比较, 两步还原羰化法省却了由硝基化合物到氨的转化而节约生产成本。不过, 要达到替代光气的程度, 对 BVIII 族金属催化剂的要求是苛刻的, 它必须同时具备高活性、高选择性、不易失活、失活后易回收、合成原料易得、不含有毒组分或不产生毒性气体等特性。目前看来, 转化率、选择性方面的问题可谓基本解决, 但助催化剂的腐蚀性、催化剂的短寿命和回收再利用方面尚未找到最理想的解决途径。故此, 这种很有开发前景的绿色工艺, 离真正的工业化尚需时日。

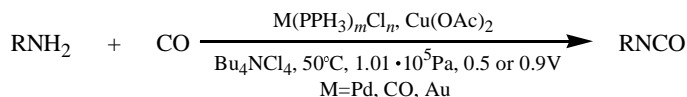
2 氨基氧化羰化法

这种方法最早由 Fukuoka 等^[37]提出,它是在一氧化碳中加入一定氧气,将胺氧化羰化成中间体氨基甲酸酯,再热解生成异氰酸酯。



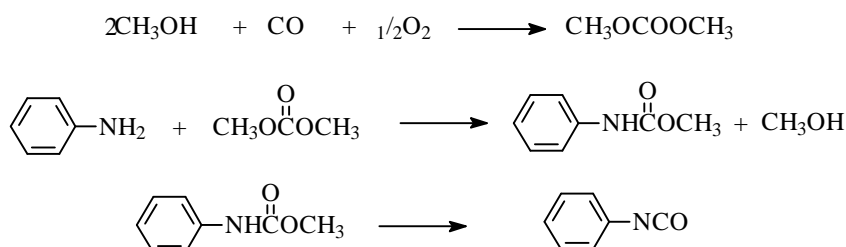
和还原羰化法一样,由胺到氨基甲酸酯的转化也有产物较复杂的问题。Bendini 等^[38-40]报道以钴、钌的席夫碱络合物作催化剂,进行胺氧化羰化反应,效果较理想。1992 年,Leung^[41]公布了金属大环化合物(metalomacrocyclic compounds)和金属卟啉(metalloprophyrins)、金属席夫碱(metal Schiff base)络合物和金属酞菁(meta phthalocyanines)的催化情况,将环己胺的催化收率提高到 96%~99%。1994 年 Valli 等以 Pd-Clay(montmorillonite-bipyridinylpalladium(II) Acetate)催化剂合成二元胺和三元胺基甲酸酯得到满意的收率^[42],几乎没有副产物脌的生成,只是一氧化碳的压力要求太高(70atm)。所有这类反应皆需要碘离子^[43, 37]或单质碘^[44]作催化剂(若是单质碘催化,则体系须在无氧下反应)。收率跟碘离子浓度、一氧化碳及氧气的压力有关,影响因素较多,反应复杂。由于该法的种种缺陷,氧化羰化法仍停留在实验室研究阶段,催化剂的寿命短也有待提高。

最近,有人尝试将电化学应用于这类反应^[45],以 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ 和 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 为催化剂,在电化学反应体系中将对氯苯胺、对甲基苯胺和对甲氧基苯胺直接转变成异氰酸酯,转化率分别为 89.0%、68.1%和 89.6%,选择性皆在 99% 以上。但对最具工业应用价值的 2,4-二硝基甲苯及脂肪族胺的反应则很不理想。尽管如此,由于该方法使常温常压下羰化胺合成异氰酸酯,是一个很有意义的探索。



3 碳酸二甲酯法

为了解决上述氧化羰化中产物多样化的问题,有人提出碳酸二甲酯法也称三步法,即先将甲醇羰基化生成碳酸二甲酯,然后与苯胺反应制得氨基甲酸酯,最后分解氨基甲酸酯得到异氰酸酯:



专利 EP057007/A1(1993)以 NaOCH_3 为催化剂,在常压、40~90°C 温度下,从烷基一元胺

或二元胺和碳酸二甲酯高纯度地合成氨基甲酸酯, 收率达 99.7%。1997 年, Ono 以 Pd 的氧化物或碳酸盐为催化剂在温度为 160°C 液相反应 1h, 合成氨基甲酸酯, 产率高达 95%^[46]。中间体碳酸二甲酯是绿色产品, 第二步反应条件温和、产品纯度高, 催化剂也不复杂, 易于回收利用。这是一种很有前景的工艺。

由氨基甲酸酯制异氰酸酯相对要容易得多, 该步为快速反应, 容易进行, 且反应比较完全, 无催化剂亦能进行。在过去十年中, 这方面有不少专利报道^[47~53], 这里不再赘述。

4 二氧化碳法

Riley 等对这种方法进行了详细地研究^[54~59], 他们发现有适当叔胺的存在, CO₂ 与伯或仲胺反应生成氨基甲酸铵, 后者与强亲电试剂(EX)作用生成氨基甲酸酯:



氨基甲酸铵是个很好的亲核试剂, 其中的氮和氧皆有亲核活性。由于叔胺的存在, 使得亲电试剂主要进攻氧原子生成氨基甲酸酯, 而不会进攻氮生成仲胺或叔胺。

改进的方法是直接将生成的氨基甲酸根离子在温和条件(1~80°C, 和 1~10atm)下脱氢定量地生成异氰酸酯。这里, PCl₃、POCl₃、P₄O₁₀、SO₃ 和各种有机酸酐皆可作为有效的脱氢剂, 该反应的优势是条件温和, 收率高(79%), 尤其是以无毒无害的 CO₂ 替代光气或 CO 是该工艺的最大优势, 唯一缺陷是常要处理脱氢剂带来的大量废盐。McGhee 等在后继研究中^[60], 以邻磺基苯甲酸酐为脱水剂, 设计出一套较为复杂的工艺, 据称收率很好。该工艺虽然复杂些, 但解决了资源的回收利用问题, 无废物排放。该工艺若能实现工业化, 无疑是对环保事业的重大贡献。

5 其它方法

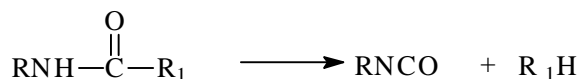
除以上几种主要的非光气合成法, 还有一些研究得较少的方法。

5.1 酰胺脱氢法

它是甲基甲酰胺在 Pd、Pt 等催化下, 选用如苯、二甲苯或甲苯等疏质子溶剂, 与 50~300°C 温度下脱氢而得^[61]。杜邦公司报道过一氧化碳和甲胺反应制异氰酸酯的情况^[62,63], 该方法副产物很多催化剂有待改进。

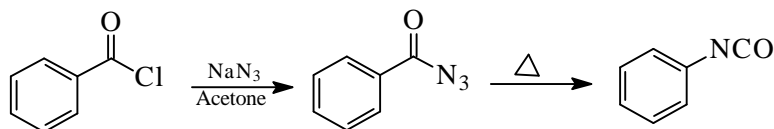


氧化脱氢过程使用银作催化剂, 将酰胺多次绝热升温, 报道收率高达 89%; 另外, 也有人尝试过将 *N*-烷基酰胺直接分解制得异氰酸酯^[64], 但转化率低, 目前看来没有工业化价值。



5.2 Curtius 重排法

由酰氯得到的酰基叠氮在苯或甲苯等惰性溶剂中转位生成异氰酸酯。如将苯甲酰叠氮溶液加热到 50~90°C, 能得到 60%~90% 的异氰酸酯^[65]。



这是实验室制备异氰酸酯常用的方法，能合成含硅、含氟的二异氰酸酯以及光气法无法合成的异氰酸酯。

5.3 卤仿的 β -消除法^[66]

在强有机碱 DBU(1,8-重氮-双环[5,4,0]十一碳烯-7)催化下，从三卤代酰胺中脱去一个卤仿分子，得到异氰酸酯，收率很高。此处卤素的选择对反应难易影响很大。三溴代乙酰胺可在室温下反应，三氯乙酰胺须在 80°C 下进行，三氟乙酰胺在 120°C 保持 2d 也检测不到产物。反应中的三卤代乙酰胺由胺和三卤代乙酰氯制得。该方法所用的原料和催化剂价格昂贵，另外反应的原子经济性^[67]较差，所涉及的大量卤素氯仿，势必会带来新的污染。

上述介绍了异氰酸酯的各种非光气合成方法。其中 Curtius 重排法和卤仿的 β -消除法适于在实验室使用；对于一步还原羰化法和甲酰胺分解法，或由于产物复杂收率低或是条件过于苛刻等原因，工业化意义不大；利用还原羰化法生产 TDI 的技术已在日本三井东压公司和三菱化成公司经过中试，由于产品价格比传统的光气法高 10% 左右而缺乏竞争性，至今未见实现工业化的报道；氨基氧化羰化法、碳酸二甲酯法以及二氧化碳法在价格上与光气法相比也不占优势，不过它们至今未能实现工业化，恐怕不全是价格因素在起作用。尽管如此，这些方法还是给我们指出了绿色合成异氰酸酯的颇为可行的途径，也许有的离成功只有一步之遥，只是需要进一步改进。随着化学工业的发展，世界对异氰酸酯的品种及产量需求会不断提升，由光气法带来的环境压力必将与时俱增。因此，继续探究、不断完善异氰酸酯的绿色工艺依然是非常迫切的重大任务。

参考文献

- [1] K Sato. Hydrocarbon Processing, 1966,45(11): 177~179.
- [2] W B Hardy, R P Bennett (ACC). JP: 7941, 1966.
- [3] W B Hardy, R P Bennett (ACC). JP: 5721, 1968.
- [4] H Z Gottfried. (Bayer). USP:3744001, 1989.
- [5] H J Twichett. Chem. Soc. Review, 1974, 3: 209 ~ 179.
- [6] W J Schnacel, E H Kober, T C Kraus (Olin). JP: 22722, 1970.
- [7] E H Kober, W J Schnabel (Olin). JP: 35744, 1970.
- [8] W J Schnacel, E H Kober, T C Kraus (Olin). JP: 22722, 1970.
- [9] W J Schnacel, E H Kober, T C Kraus (Olin). JP: 42632, 1973.
- [10] E M Smith, E H Kober (Olin). JP: 35062, 1973.
- [11] 山原武, 高松七郎(住友化学工业): 特许公报: 64068, 1973.
- [12] 山原武, 高松七郎, 出口降(住友化学工业), 公开特许公报: 91036, 1973.
- [13] 山原武, 出口降, 吉原博, 高松七郎(住友化学工业), 公开特许公报: 99143, 1974.
- [14] 山原武, 高野哲雄, 中村信一(住友化学工业), 公开特许公报: 117449, 1974.
- [15] F Paul. Coordination Chemistry Reviews, 2000, 203: 269 ~ 323.
- [16] A Basu, S Bhaduri, H Khwaja. J. Organomet. Chem., 1987, 319(2): C28 ~ C30.
- [17] V I Manov-Yuvenskii, A V Smetanin, B K Nefedov. Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci., 1981, 30: 1813~1815.
- [18] L V Gorbunova, I L Knyazeva, E A Davydova et al. Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci., 1980, 29: 761~770.
- [19] B Elleuch, Y Ben, J Taarit et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1982, 21(7): 687.

- [20] B K Nefedov, V I Manov-Yuvenskii, S S Movikov. Doklady Chem. (Proc. Acad. Sci, USSR) 1977, 234: 347~355.
- [21] H Tietz, K Schwetlick. Z. Chem., 1985, 25: 147~148.
- [22] P Braunstein, R Bender. Organometallics, 1982, 1, 1236~1238.
- [23] H Tietz, K Rnferverth, K Schwetlick. Z. Chem., 1977, 17(10): 368~369.
- [24] B K Nefedov, V I Manov-Yuvenskii. Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci., 1977, 26: 2404~2411.
- [25] 许翩翩, 许金来, 林俊. 厦门大学学报自然科学版, 1988, 27(6): 645~650.
- [26] W B Hardy. USP:3531512, 1967.
- [27] D K Mukherjee, B K Palit, C R Saha. J. Mol. Catal., 1990, 57(3): 301~304.
- [28] C V Rode, S P Gupta, R V Chaudhari et al. J. Mol. Catal., 1994, 91(2): 195~206.
- [29] F Ragaini, S Cenini, A Fumagalli et al. J. Organomet, Chem., 1992, 428(3): 401~408.
- [30] P Wehman, V E Kaasjager, W G J de Lange et al. Organometallics, 1995, 14: 3712~3716.
- [31] N P Reddy, A M Masdeu, B E Ali et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, (7): 863~864.
- [32] R Santi, A M Ronano, F Panella et al. J. Mol. Catal. A, Chem., 1997, 127: 95~97.
- [33] Chem. Week, March 9, 1977, 120(10): 43.
- [34] Chem. Week, July 26, 1978, 123(4), 28.
- [35] Chem. Eng. News, Oct 10, 1977, 55(4): 12.
- [36] G W Parshall, S D Ittel. Homogeneous Catalysis, 2nd ed., New York: Wiley, 1992, 114~200.
- [37] S Fukuoka, M Chono, M Kohno. Chemtech., 1984, 14(11): 670~675.
- [38] F Benedini, M Mali. J. Mol. Cat., 1986, 34(2): 155~161.
- [39] G Maddineli. J. Mol. Cat., 1987, 39(1): 71~77.
- [40] M MT Khan. J. Mol. Cat., 1990, 59(3): 303~309.
- [41] T W Leung, B D Dombek. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, (3): 205~206.
- [42] V LK Valli, H Alper. Organometallics, 1995, 14: 80~82.
- [43] S P Gupte, T V Chaudhari. J. Catal., 1988, 114: 246~258.
- [44] I Pri-Bar, J Schwartz. J. Org. Chem., 1995, 60: 8124~8125.
- [45] 杨宏洲, 邓友全, 石峰等. 高等学校化学学报, 2001, 22: 1913~1915.
- [46] Y Ono. Applied Catal: General., 1997, 155: 133~166.
- [47] R Tsumura, Y U Tamakura. USP: 4081472, 1976.
- [48] F Shinsuke, JP: A-57-158747.
- [49] V L K Valli. J. Org. Chem., 1995, 60: 257~258.
- [50] Okawa, Takashi. EP: 0672653A1, 1995.
- [51] M Franco, C Carlo. EP: 0492556A1, 1992.
- [52] Rudolf Sundermann, Klaus König et al. USP: 4388246, 1982.
- [53] W D McGhee, D P Riley. Organometallics, 1992, 11: 900~907.
- [54] W D McGhee, D P Riley, M E Christ et al. Organometallics, 1993, 12: 1429~1473.
- [55] D P Riley, W D McGhee. USP: 5055577, 1991.
- [56] D P Riley, W D McGhee. USP: 5200547, 1992.
- [57] W D McGhee, B L Parnas, D P Reley et al. USP: 5223638, 1993.
- [58] W D McGhee, M K Sterm, T E Waldman. USP: 5233010, 1993.
- [59] W D McGhee, T E Waldnan. USP: 5189205, 1993.
- [60] W D McGhee, M D Paster, D P Riley et al. WO95/18098, 1995.
- [61] J E Lyons. USP: 3960914, 1976.
- [62] B Hileman. Chem. Eng., News, 1992, 70(45): 9~10.
- [63] N M Velliyur, D Wilmington, E H George. USP: 4537726, 1985.
- [64] J A Sofranko, A M Gaffney. USP: 5126480.
- [65] A Brandstrom, B Lamm, I Palmertz. Acta. Chem. Scandi, 28B, 1974, 699.
- [66] S Braverman, M Cherkinsky, L Kedrova et al. Tetrahed. Lett., 1999(16), 40: 3235~3238.
- [67] 闵恩泽, 吴魏. 绿色化学与化工. 北京: 化学工业出版社, 2001: 22~23.