

光气法合成间苯二亚甲基二异氰酸酯研究

魏 星 (江苏蓝丰生物化工, 江苏 徐州 221400)

摘 要: 利用光气和间苯二甲胺为原料^[1], 在邻二氯苯体系中合成间苯二亚甲基二异氰酸酯^[2], 研究了反应温度、催化剂、光气量对反应结果的影响^[3-4], 并深入研究光气中杂质对反应结果的影响^[5]。通过实验研究, 光气经过纯化后, 光气的纯度从 90-92% 提高到 99.0%, 于邻二氯苯溶剂中, 加入吡啶, 控制反应温度 155℃, 与间苯二甲胺盐酸盐反应, 得到间苯二亚甲基二异氰酸酯纯度为 99.71%, 杂质含量都小于 0.1%^[6]。

关键词: 光气; 间苯二甲胺; 催化; 高品质聚氨酯; 间氯甲基苯基异氰酸酯

MXDI 的蒸气压较低, 反应活性较高, 外观为无色透明液体, 易溶于绝大多数有机溶剂。同时具有芳香族和脂肪族的结构, 在苯环和异氰酸酯基之间引进了亚甲基, 从而使利用其制得的聚氨酯制品具有不黄变的特性, 因此主要应用于各种耐黄变的涂料、高档聚氨酯弹性体、聚氨酯皮革、高档聚氨酯眼镜片领域^[7-8]。目前, MXDI 作为较大宗的异氰酸酯, 其国际市场和国内市场均需求可观^[9]。

MXDI 生产工艺是采用间苯二甲胺 (MXDA) 光气化低温成盐法^[10-11], MXDA 先与干燥的氯化氢或二氧化碳反应生成盐^[12], 然后在适当的高温下与气态光气反应生成 MXDI^[13-14]。

该方法虽然工艺成熟, 但是受光气杂质的影响, 很难得到高品质的 MXDI 成品^[15], 生产过程中产生的杂质, 含量大于 0.1%, 对于生产高品质的聚氨酯影响很大, 因此选用合适的工艺方法, 去除杂质, 生产高品质的 MXDI 就成了需要解决的问题。

本研究以光气和 MXDA 为原料, 考察了反应温度、催化剂、光气量、光气杂质对反应的影响, 并探索了反应过程^[16]。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

实验仪器: 安捷伦气相色谱质谱联用仪、IKA/艾卡 MVP 10 basic 真空泵。

实验试剂: 间苯二甲胺 (分析纯 99%), 购于广东翁江化学试剂有限公司; 间苯二亚甲基二异氰酸酯 (99%), 购于西格玛 (上海) 贸易有限公司; 光气 (97%), 公司自产; DMF、三乙胺、吡啶 (CP), 均购于国药集团化学试剂上海有限公司。

1.2 实验过程

于 3000mL 四口瓶中, 加入邻二氯苯 2000mL, MXDA 136g, 1.5g 催化剂。POCl₃ 造 HCl 气, 40℃ 以下成盐, 体系逐渐成白色悬浊。成盐终点控制 pH=1, 停止通 HCl 后, 继续搅拌 2h。然后缓慢升温并通光, 3h 后升温到设定温度, 保持该温度通光 20h 至体系澄清。50-70℃ 用 N₂ 置换体系光气 9h。抽滤后, 减压蒸馏, 收集 (128-132℃ /-750mmHg) 馏分, 即为 MXDI 产品。

反应过程见图 1。

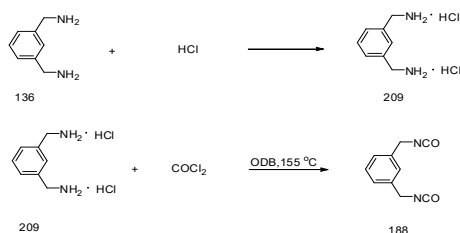


图 1 MXDA 与光气生成 MXDI 的反应

1.3 样品分析

色谱条件: 色谱柱为 HP-5ms, 30m × 0.25mm × 0.25 μm, 载气为 He (纯度大于 99.999%), 流量: 1.2mL/min; 进样口温度 270℃, 分流比 20:1; 升温程序: 初温 50℃, 保持 2min, 以 10℃/min 升温至 250℃; 辅助加热器温度: 270℃。

质谱条件: 离子源 EI, 扫描模式: 全扫描 (50-500m/z), 离子源温度 230℃, 四级杆温度 150℃, 溶剂延迟: 2.5min。^[17-18]

待上述条件稳定后, 进样 0.2 μL。

2 结果与讨论

2.1 通光温度对反应影响

为了便于选择其他溶剂, 在使用了邻二氯苯做溶剂的条件下, 通光温度选择了四个温度点, 分别是 100-110℃、130-135℃、150-160℃、170-180℃, 表 1 是选择四个温度点的对比。

表 1 通光温度对反应影响的结果

序号	温度	产品重量 (g)	含量 (%)	收率 (%)	通光时长 (h)
1	100-110℃	-	-	-	12
2	130-135℃	-	-	-	12
3	150-160℃	179.7	99.19	95.6	10
4	170-180℃	172.0	99.03	91.5	10

通过表 1 可以看出, 在 100-110℃、130-135℃ 两个温度点几乎不反应; 反应温度在 150-160℃ 时, 效果最好, 产品的收率和品质都较好, 随着温度升高, 会有其他副产物生成, 因此反应温度选择 155℃。

2.2 催化剂对反应影响

间苯二甲胺盐酸盐和光气在没有催化剂的情况下, 反应很慢。在催化剂前体的作用下, 胺盐与光气经 Vilsmeier 反应, 一步生成酰氯, 加热后酰氯分解成 MXDI。

DMF、三乙胺、吡啶都是常用的光气反应催化剂, 因此, 选用三种催化剂作为对比。

表2 选用三种催化剂对反应影响的结果

序号	催化剂	产品重量 (g)	含量 (%)	收率 (%)	通光时长 (h)
1	DMF	179.2	99.65	95.3	8
2	三乙胺	171.6	99.07	91.3	10
3	吡啶	180.6	99.38	96.1	6

通过表2可以看出,催化剂对产品的含量没有影响,但是影响反应时间,其中吡啶作为催化剂效果最好,通光时间短,产品收率高。

2.3 光气量对反应影响

光气与间苯二甲胺的理论配比为: $n(\text{光气}):n(\text{间苯二甲胺})=2:1$ ($n_1:n_2$, 以下同),但在反应过程中,光气会有部分损失,因此控制通光的速率和总量,减少损失。经实验得到光气量对反应速率的影响如表3。

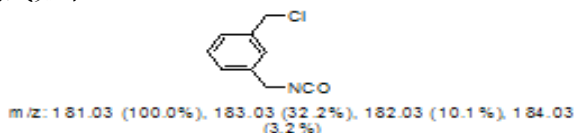
表3 光气量对反应影响

序号	$n_1:n_2$	产品重量 (g)	含量 (%)	收率 (%)	通光时长 (h)
1	2.1:1	169.4	99.62	90.1	6
2	2.3:1	181	99.48	96.3	6
3	2.6:1	180	99.37	95.9	6

通过表3可以看出, $n(\text{光气}):n(\text{间苯二甲胺})=2.3:1$ 最合适,光气再过量对反应没有影响,而且造成浪费。

从以上结果可以看出,在适量的溶剂中,加入吡啶为催化剂,控制反应温度 155℃,通入间苯二甲胺摩尔量的 2.3 倍的光气,可以达到最优反应条件,最终产品收率为 96.3%,纯度为 99.48%。

产品含量都大于 99%,但是其中都有个杂质峰超标,经气相色谱分析,含量为 99.48% 产品中杂质含量为 0.23%,不符合使用要求。分析了产品的构成,通过质谱发现,产品中主要杂质为间氯甲基苯基异氰酸酯,结构式如下^[19]:



光气从合成炉中出来会有少量的氯气未反应完全, MXDA 的一个胺基先被氯取代, 另外一个胺基与光气酯化, 最后生成该杂质。因此, 若想得到高含量的 MXDI, 需要将光气净化, 去除少量的氯气后再使用。利用光气和氯气液化温度相差较大的特点, 可以控制液化温度, 将光气液化, 氯气不液化, 收集的光气纯度会从原来的 90-92% 提高到 99%。

3 工艺改进

3.1 光气提纯

将 2L 高压钢瓶钢阀拧下, 装上收集光气装置, 再在上面装上冷凝器, 尾气连接到尾破。将该系统固定好后, 将其放置在冷却液中, 控制冷却温度在 0-5℃, 最后将整个系统放置在计量称上, 以备计量, 防止冷却过多光气发生危险。

再检查一次收集系统, 观察有无漏点, 并确认尾气已经连接上处理系统。缓慢开启光气进气, 让液态光气匀速流下, 观察计量称读数, 收集到 1kg 时, 停止进气

光, 待无液滴滴下时, 按照顺序拆除装置, 并装上钢阀密封, 放入冰柜中待用。

该操作过程尤其需要注意安全, 操作要在负压橱柜内, 并做好安全防护和应急处理预案。

3.2 实验过程

于 3000mL 四口瓶中, 加入邻二氯苯 2000mL, MXDA 136g。POCl₃ 造 HCl 气, 40℃ 以下成盐, 体系逐渐成白色悬浊液。成盐终点控制 pH=1, 停止通 HCl 后继续搅拌 2h, 缓慢升温至 155℃。

然后将钢瓶从冰柜中取出, 放置在预热器上, 缓慢打开钢瓶阀开始通光。中间观察光气出气量, 若出气量变小, 可开启加热器缓慢加热, 保持 155℃ 通光 20h 至体系澄清。

50-70℃ 用 N₂ 置换体系光气 9h。抽滤后, 减压蒸馏, 收集 (128-132℃ / -750mmHg) 馏分, 即为 MXDI 产品。

3.3 样品分析

经气相色谱分析, 方法同上, 产品含量为 99.71%, 杂质含量都小于 0.1%, 其中间氯甲基苯基异氰酸酯含量为 0.01%, 符合使用要求。

4 结论

通过研究发现, 在邻二氯苯溶剂中, 加入间苯二甲胺和吡啶, 于 40℃ 以下通 HCl 成盐, 待 pH=1 时停止通 HCl, 升温通光, 控制反应温度 155℃, 待体系澄清后降温赶光, 最后抽滤后精馏, 得到间苯二亚甲基二异氰酸酯纯度为 99.71%。因为光气中会有残留的过量氯气, 会和间苯二甲胺反应, 生成间氯甲基苯基异氰酸酯, 该杂质含量大于 0.1%, 影响产品的品质。光气经过液化后, 氯气会和其他不凝气一起被分离, 光气得到纯化, 光气纯度从 90-92% 提高到 99.0% 以上。使用纯化后的光气, 间苯二亚甲基二异氰酸酯的纯度能达到 99.71%, 杂质含量小于 0.1%, 产品符合制备高品质聚氨酯的要求。

参考文献:

- [1] 永田辉章, 和田胜, 水田秀树. 亚二甲苯基二异氰酸酯的制备方法: 中国, CN1038503[P].1998-05-27.
- [2] 丁建生, 石滨, 尚永华, 等. 基于成盐光气反应制备苯二亚甲基二异氰酸酯: 中国, CN102070491[P].2013-12-18.
- [3] 劳伦斯 W, 伯姆 M, 布拉迪 B. 生产异氰酸酯的方法: 中国, CN101062905A[P].2007-10-31.
- [4] 刘玉海, 赵辉, 李国平, 等. 异氰酸酯 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [5] 巴德 T, 斯塔姆 A, 亨克尔曼 J. 制备异氰酸酯的改进方法: 中国, CN1575276A[P].2005.
- [6] 王琼轩, 候纪蓉, 王一兵. 世界有机中间体标准 [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1991.
- [7] 黄茂松. 我国聚氨酯亮点, 结构调整及发展方向的分析 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2016, 14(5):1-8.
- [8] 徐培林, 张淑琴. 聚氨酯材料手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

[9] 六道春. 聚氨酯材料发展趋势分析[J]. 化学工业, 2015, 33(10): 34-37.

[10] 张建宇, 雷粮林, 汪影, 等. 光气生产技术与光气化产品开发进展[J]. 农药, 2004(43): 245-248.

[11] 马德强, 丁建生, 宋锦宏. 有机异氰酸酯生产技术进展[J]. 化工进展, 2007(26): 668-673.

[12] 田恒水, 朱云峰, 王贺玲, 等. 发展二氧化碳的绿色高新精细化工产业链迎接低碳经济时代[C]. 中国科协年会, 2008.

[13] 王文松, 李红. 三光气法合成对苯二异氰酸酯的研究[J]. 聚氨酯工业, 2011, 26(3): 40-44.

[14] 迈恩 J, 施图茨 H. 制备二异氰酸酯方法: 中国, CN1651406A[P]. 2005-08-10.

[15] 钟立. 异氰酸酯的合成与应用[J]. 化工进展, 2000, 19(4): 50-52.

[16] 刘强, 曹桂荣, 魏文琬, 等. 异氰酸酯化合物的研究进展[J]. 山西化工, 2007, 27(5): 28-32.

[17] 付若农, 刘虎威. 高分辨气相色谱及高分辨裂解气相色谱[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1992.

[18] 张伟亚, 李英, 刘丽. 甲苯二异氰酸酯的气相色谱-质谱分析[J]. 分析测试学报, 2001(04).

[19] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 2000.

作者简介:

魏星(1979-), 男, 江苏徐州人, 本科, 工程师, 主要研究方向: 光气化产品研发及工业化。

(上接第 106 页) 子水配液 0.1%、0.3%、0.5%、1% 的参考溶液, 分别检测原液及上述浓度溶液的 pH 值和电导率值, 研究该两项数值与表面活性剂实际浓度之间的关联性。

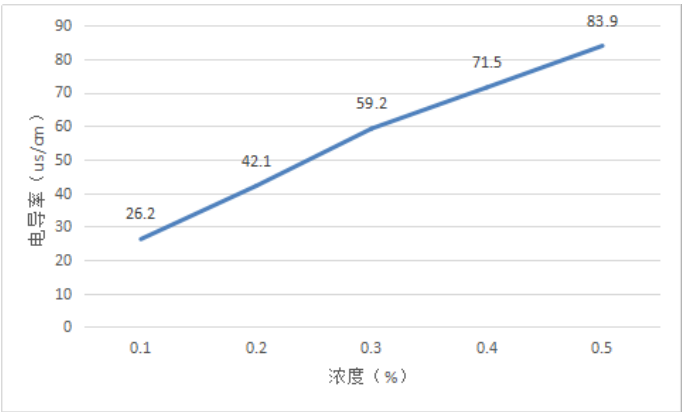


图 2 电导率与活性剂浓度的关系

Fig. 2 Relationship between conductivity and surfactant concentration

表 3 为不同浓度配比测定 pH 与电导率, 图 2 为电导率与活性剂浓度的关系, 由图可知, 活性剂在实际生产过程的水样数据表面, 随着活性剂浓度的升高, 溶液 pH 变化不明显, 电导率与活性剂浓度呈正相关, 活性剂浓度每增加 0.1%, 电导率值上升 10-15us/cm。

表 3 不同浓度配比测定 pH 与电导率

Table 3 Determination of pH and conductivity with different concentration ratio

序号	编号	pH 值	电导率值 us/cm	备注
1	0.1% 配液	7.61	26.2	
2	0.2% 配液	7.82	42.1	
3	0.3% 配液	7.92	59.2	
4	0.4% 配液	7.98	71.5	
5	0.5% 配液	7.92	83.9	

6	1% 配液	7.80	/	
7	2% 配液	7.64	/	
8	5% 配液	7.32	/	
9	净水箱清水	8.59	132.6	未添加任何试剂
10	净水箱在线取样	8.08	178.9	按 0.3% 配比
11	生产在线取样	8.51	164.5	按 0.3% 配比
14	活性剂原液	6.61	6060	100% 原液
15	循环水 +25L 活性剂配液	8.46	152.6	按 0.3% 配比

3 结论

通过传统高压高温水洗工艺的基础上进行脱脂优化, 加入一定浓度的表面活性剂混合, 本文通过研究得出以下结论:

- ①该活性剂 PC10B 为中性溶剂, 对设备、铝材不造成明显腐蚀;
- ②浓度为 0.25-0.5% 的活性剂对卷材有良好的清洁效果, 可将来料 9-13 级的卷材清洗至 2-4 级, 同时活性剂不会在卷材表面明显残留, 符合产品表面质量的要求;
- ③电导率可作为活性剂浓度检测的一个指标, 用于评估现场实际生产的活性剂浓度控制;
- ④活性剂清洗的卷材与传统水洗的卷材, 铝粉去除效果显著增强, 表面其余差异性不明显, 可以满足表面质量较高的高附加值铝材的清洗工艺。表面活性剂的添加是新的水洗工艺既保留了水洗工艺的优点, 同时也获得了碱洗等脱脂工艺清洗的良好表面质量, 是一次非常有意义的创新工艺开发。

参考文献:

[1] 孔德刚. 铝板带清洗工艺对表面质量的影响[J]. 海峡科技与产业, 2018(04): 10-12.

[2] 何定洋, 刘静安. 铝板带材清洗工艺探讨[J]. 铝加工, 2005(06): 25-26.