



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101759602 B

(45) 授权公告日 2012.12.12

(21) 申请号 200810184474.0

审查员 解佳桦

(22) 申请日 2008.12.25

(73) 专利权人 中国科学院兰州化学物理研究所

地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水中路
18 号

(72) 发明人 邓友全 郭晓光 尚建鹏 石峰

李健 马祥元 崔新江 张宏哲
何昱德

(74) 专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限公司
62002

代理人 方晓佳

(51) Int. Cl.

C07C 271/24 (2006.01)

C07C 269/02 (2006.01)

(56) 对比文件

US 4381404 A, 1983.04.26, 全文.

US 3190905 A, 1965.06.22, 全文.

US 20050222450 A1, 2005.10.06, 全文.

US 3627813 A, 1969.02.03, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

合成环己氨基甲酸酯的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种合成环己氨基甲酸酯的方法。本发明选择一种担载型金属氧化物固体催化剂,催化碳酸二烷基酯和 N, N' - 二环己基脲得到产物。该方法的主要特点是反应条件相对温和、催化剂易于回收和重复使用性好、反应为原子经济、分离所得产品纯度高。

1. 一种合成环己氨基甲酸酯的方法,其特征在于选择一种担载型金属氧化物固体催化剂,催化碳酸二烷基酯和 N, N' - 二环己基脒合成环己氨基甲酸酯;催化剂的活性组分为过渡金属氧化物,催化剂的载体选自二氧化硅、氧化铝、活性碳、二氧化锆;所述的碳酸二烷基酯选自碳酸二甲酯或碳酸二乙酯;所述的过渡金属选自铜、铈或镍。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:担载型金属氧化物固体催化剂,活性组分担载量为 4-20wt. %,以催化剂的总重量按 100% 计。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:反应温度 90-180℃,反应压力 1-3MPa,反应时间 2-8 小时。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:N, N' - 二环己基脒与碳酸二烷基酯的摩尔比为 1 : 8 ~ 1 : 20。

合成环己氨基甲酸酯的方法

技术领域

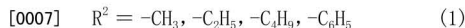
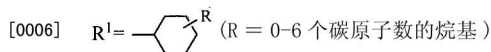
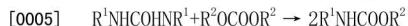
[0001] 本发明涉及一种合成环己氨基甲酸酯的方法,具体地说,本发明是一种催化碳酸二烷基酯和 N, N' - 二环己基脲合成环己氨基甲酸酯的方法。

背景技术

[0002] 异氰酸酯作为一类重要的有机反应中间体,是聚氨酯合成的主要原料,可以广泛的应用于聚氨酯、涂料、燃料和农药等高分子材料,在工业、农业、医药卫生各方面都有非常广泛的用途。

[0003] 我国的聚氨酯工业起步比较晚,但进入 90 年代以来,随着国民经济的持续高速发展,使得相关行业对异氰酸酯和聚氨酯的需求分别以每年 12% 和 10% 的增长率递增,而国内的生产能力严重不足。在传统的异氰酸酯合成工业中,主要是用相应的胺类化合物与光气反应制得。光气是一种剧毒化合物,并且,在反应过程中有大量强腐蚀性氯化氢生成。该工艺存在路线长、成本高、原料毒性大、副产物盐酸腐蚀设备、产品氯含量高、环境污染严重等缺点。随着环保意识的增强,非光气路线已经成为国内外研究机构和化工企业关注的焦点,其中以氨基甲酸酯为原料,通过热裂解制备异氰酸酯的合成工艺已经备受瞩目。

[0004] 作为非光气合成异氰酸酯的重要中间体 - 氨基甲酸酯正在被广泛的研究。目前,氨基甲酸酯的合成研究主要包括:胺类化合物的氧化羰化、硝基类化合物的还原羰化、碳酸二烷基酯的氨解以及二取代脲的醇解。前两种反应以 CO 为羰源,贵金属化合物为催化剂,在高温高压下进行,反应条件苛刻,从而限制了它们的研究进展和工业化进程。对于后两种反应,虽然反应条件温和、操作过程简单,但是它们分别副产醇和胺,降低了反应原料官能团的有效利用率,原子经济性较差。除以上合成路线外,利用二取代脲与碳酸二烷基酯合成氨基甲酸酯 (1) 也是一条有发展前景的非光气路线。从反应 (1) 可以看出,反应原料中脲与碳酸酯的官能团全部被利用,原子经济性达到 100%。



[0008] 当 R = 0 时,合成的无取代基的环己氨基甲酸酯恰好是合成 4,4' - 二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI) 的前体,因此利用此方法可以高效合成 HMDI。该反应可以促进 CO₂ 的有效利用,减小其温室效应对环境的影响,符合当今绿色化学的要求。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于提供一种合成环己氨基甲酸酯的方法。

[0010] 一种合成环己氨基甲酸酯的方法,其特征在于选择一种担载型金属氧化物固体催化剂,催化碳酸二烷基酯和 N, N' - 二环己基脲合成环己氨基甲酸酯;催化剂的活性组分为过渡金属氧化物,催化剂的载体选自二氧化硅、氧化铝、活性炭、二氧化锆。

[0011] 所述过渡金属元素氧化物可以表示为 EO_x , 其中 E 表示过渡金属元素, x 的取值范围为 1-6。

[0012] 所述过渡金属元素, 选自钛、钼、钨、铜、铈、锰、铁、镍、铜、银或锌; 特别优选: 铜、铈或镍。

[0013] 所述的负载型金属氧化物固体催化剂, 其载体的粒径优选 1-4mm; 载体的孔容优选 0.2-0.7 ml/g; 载体的比表面积优选 300-1000 m²/g。

[0014] 所述的负载型金属氧化物固体催化剂制备方法, 包括一个浸渍过程。在所述浸渍过程中, 可以通过加入含水酸或不含水酸调节过渡金属氧化物活性组分前体的酸性水溶液的 pH 值。所述的含水酸或不含水酸, 优选但不限于, HCl、HNO₃、H₂SO₄、H₃PO₄、CH₃COOH。所述的过渡金属氧化物活性组分前体的酸性水溶液中, 可以包括一种或多种过渡金属氧化物活性组分前体。所述的一种或多种过渡金属氧化物前体的酸性水溶液的 pH 值优选 2-4。

[0015] 对于所述浸渍过程的温度, 并无特别的限定, 优选为室温。所述浸渍过程的浸渍时间优选 2-20 小时; 催化剂前体的干燥温度优选 60-100℃; 干燥时间优选 4-10 小时。

[0016] 所述负载型金属氧化物固体催化剂, 活性组分负载量优选 4-20wt. %, 以催化剂的总重量按 100% 计。

[0017] 所述的煅烧温度应足够高, 以使所述的活性组分前体能够转化为所述负载型金属氧化物固体催化剂, 优选 300-700℃; 煅烧时间优选 2-10 小时; 煅烧过程的气氛优选空气。

[0018] 所述环己氨基甲酸酯的合成反应, 反应温度 90-180℃; 反应压力 1-3MPa; 反应时间 2-8 小时。

[0019] 所述环己氨基甲酸酯的合成反应, 对于催化剂的用量, 并无特别的限定, 只要促使反应达到足够的收率即可。优选地, 催化剂与 N,N'-二环己基脲的重量比不超过 1 : 1, 特别优选地, 催化剂与 N,N'-二环己基脲的重量比为 0.01 : 1-0.5 : 1。

[0020] 所述氨基甲酸酯的合成反应, 对于 N,N'-二环己基脲与碳酸二烷基酯的摩尔比为 1 : 8 ~ 1 : 20。

[0021] 本发明环己基氨基甲酸酯合成方法的优点:

- [0022] 1. 反应条件比较温和;
- [0023] 2. 操作过程简单;
- [0024] 3. 反应为原子经济的;
- [0025] 4. 间接利用 CO₂;
- [0026] 5. 催化剂和产物都易于分离;
- [0027] 6. 催化剂可以多次重复使用而不影响其活性;
- [0028] 7. 不需另加溶剂;
- [0029] 8. 反应选择性和收率高, 是一种满足工业化需求和实用性较强的新方法。

具体实施方式

[0030] 所述的产物氨基甲酸酯的定量分析, 可以利用 Agilent 1790GC 完成, 该 Agilent 1790GC 具有 30m×0.25mm×0.33 μm 的毛细管 (FID 检测器)。环己基氨基甲酸酯利用外标法定量。同时使用 Varian 210HPLC, 该 Varian 210HPLC 具有紫外可见检测器和其流动相为甲醇: 水 = 55% : 45%, 色谱柱为 Waters XTerraRP C18 (250×4.6mm,

5 μm)。所述反应的其他可能的副产品的定性分析,可以利用 HP 6890/5973GC-MS 完成,该 HP 6890/5973GC-MS 具有 $30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.33\text{ }\mu\text{m}$ 的毛细管柱及带有 NIST 光谱数据库的化学工作站。

[0031] 实施例 1

[0032] 在 2 立升的高压反应釜中,加入碳酸二甲酯 (DMC) 1300 克, N, N' - 二环己基脲 (DCU) 270 克, 催化剂 ZnO/SiO_2 25 克, 在温度为 150°C , 压力为 1.5MPa 和转速为 500 转 / 分钟条件下, 保持温度、压力和转速反应 6 小时后反应结束。待温度冷却到室温时, 打开反应釜取样得到一清亮液体和底部有催化剂的样品, 取该澄清样品直接进行气相色谱分析。另对该样品进行过滤, 催化剂被分离, 烘干后下次使用。在 80°C , 60mmHg 下对滤液进行蒸馏, DMC 被回收即可循环使用, 同时得到白色固体。然后升高温度至 140°C , 真空度保持不变, 蒸馏得到环己基氨基甲酸甲酯。剩余物为少量副产物和未反应的 DCU, 用 50mL 冷乙醇萃取副产物回收 DCU。色谱分析结果环己基氨基甲酸甲酯收率为 86%, DCU 的转化率为 95%, 环己基氨基甲酸甲酯的选择性 95%, 副产物为环己基异氰酸酯、N- 甲基环己胺、N, N' - 二甲基环己胺和 N- 甲基环己氨基甲酸酯。

[0033] 实施例 2

[0034] 在 2 立升的高压反应釜中, 加入碳酸二甲酯 (DMC) 1300 克, N, N' - 二苯基脲 (DPU) 200 克, 催化剂 ZnO/SiO_2 15 克, 在温度为 150°C , 压力为 1.5MPa 和转速为 500 转 / 分钟条件下, 保持温度、压力和转速反应 6 小时后反应结束。待温度冷却到室温时, 打开反应釜取样得到一清亮液体和底部有催化剂的样品, 取该澄清样品直接进行液相色谱分析。另对该样品进行过滤, 催化剂被分离, 烘干后下次使用。在 80°C , 60mmHg 下对滤液进行蒸馏, DMC 被回收即可循环使用, 同时得到白色固体。然后升高温度至 150°C , 真空度保持不变, 蒸馏得到环己氨基甲酸甲酯, 剩余物为少量副产物。色谱分析结果环己氨基甲酸甲酯收率为 89%, DCU 的转化率为 $> 99\%$, 环己氨基甲酸甲酯的选择性 94%, 副产物为 N- 甲基环己胺、N, N' - 二甲基环己胺和 N- 甲基环己氨基甲酸酯。

[0035] 实施例 3

[0036] 在 2 立升的高压反应釜中, 加入碳酸二乙酯 (DEC) 1500 克, N, N' - 二环己基脲 (DCU) 200 克, 催化剂 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 15 克, 在温度为 150°C , 压力为 1.5MPa 和转速为 500 转 / 分钟条件下, 保持温度、压力和转速反应 6 小时后反应结束。待温度冷却到室温时, 打开反应釜取样得到清亮液体和底部有催化剂的样品, 取该澄清样品直接进行色谱分析。另对该样品进行过滤, 催化剂被分离, 烘干后下次使用。在 100°C , 60mmHg 下对滤液进行蒸馏, DEC 被回收即可循环使用, 同时得到白色固体。然后升高温度至 150°C , 真空度保持不变, 蒸馏得到环己基氨基甲酸乙酯, 剩余物为少量副产物。色谱分析结果环己基氨基甲酸乙酯收率为 92%, DCU 的转化率为 $> 99\%$, 环己基氨基甲酸乙酯的选择性 96%, 副产物为环己胺、N- 甲基环己胺、N, N' - 二甲基环己胺和 N- 甲基环己氨基甲酸乙酯。

[0037] 实施例 4

[0038] 在 2 立升的高压反应釜中, 加入碳酸二乙酯 (DEC) 1500 克, N, N' - 对甲基二环己基脲 (PDCU) 200 克, 催化剂 NiO/SiO_2 15 克, 在温度为 150°C , 压力为 1.5MPa 和转速为 500 转 / 分钟条件下, 保持温度、压力和转速反应 6 小时后反应结束。待温度冷却到室温时, 打开反应釜取样得到清亮液体和底部有催化剂的样品, 取该澄清样品直接进行色谱分析。另对该

样品进行过滤, 催化剂被分离, 烘干后下次使用。在 100℃, 60mmHg 下对滤液进行蒸馏, DEC 被回收即可循环使用, 同时得到白色固体。然后升高温度至 150℃, 真空度保持不变, 蒸馏得到对甲环己基氨基甲酸乙酯, 剩余物为少量副产物和未反应的 PDCU。色谱分析结果对甲环己基氨基甲酸乙酯收率为 90%, PDCU 的转化率为 98%, 对甲环己基氨基甲酸乙酯的选择性 96%, 副产物为对甲环己异氰酸酯、N-甲基对甲环己胺、N, N'-二甲基对甲环己胺和 N-甲基对甲环己氨基甲酸乙酯。

[0039] 实施例 5

[0040] 在 2 立升的高压反应釜中, 加入碳酸二甲酯 (DMC) 1300 克, N, N'-二环己基脲 (DCU) 200 克, 催化剂 $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 15 克, 在温度为 150℃, 压力为 1.5MPa 和转速为 500 转 / 分钟条件下, 保持温度、压力和转速反应 6 小时后反应结束。待温度冷却到室温时, 打开反应釜取样得到一清亮液体和底部有催化剂的样品, 取该澄清样品直接进行色谱分析。另对该样品进行过滤, 催化剂被分离, 烘干后下次使用。在 80℃, 60mmHg 下对滤液进行蒸馏, DMC 被回收即可循环使用, 同时得到白色固体。然后升高温度至 140℃, 真空度保持不变, 蒸馏得到环己基氨基甲酸甲酯, 剩余物为少量副产物和未反应的 DCU。色谱分析结果环己基氨基甲酸甲酯收率为 88%, DCU 的转化率为 97%, 环己基氨基甲酸甲酯的选择性 95%, 副产物为环己胺、环己异氰酸酯, N-甲基环己胺、N, N'-二甲基环己胺和 N-甲基环己氨基甲酸酯。