

常压催化胺化制取聚醚胺反应的研究

余江^{1,2*}, 陈志荣², 宋明贵¹, 金一丰¹, 尹红², 贺丽丹¹

(1. 浙江皇马科技股份有限公司, 浙江 绍兴 312363;

2. 浙江大学化学工程与生物工程学院, 浙江 杭州 310027)

摘要:为克服常规制备聚醚胺需要高温、高压等苛刻反应条件的不足,制备了一种 Pd-Mg-Ba/r-Al₂O₃ 型催化剂,探索了聚醚在常压下催化胺化的可行性。主要考察了催化剂活性组分质量分数、反应温度、氢气用量、氨气用量、进料速率对胺化反应的影响。确立了反应合适条件为:催化剂组成 Pd(0.5%)-Mg(2%)-Ba(2%)/r-Al₂O₃, 反应温度为 200℃, 氨气、氢气用量为 $n(\text{聚醚}):n(\text{NH}_3):n(\text{H}_2)=1:8:8$, 反应空速为 0.3 h⁻¹。同时,利用核磁共振波谱及化学分析对产品结构及性质进行了分析。结果表明,该常压工艺为后续工业常压生产提供重要依据。

关键词:聚醚胺;常压反应;催化胺化

中图分类号:TQ033

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)02-0119-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.02.028

Research on synthesis of polyether amine via catalytic amination under atmospheric pressure

YU Jiang^{1,2*}, CHEN Zhi-rong², SONG Ming-gui¹, JIN Yi-feng¹, YIN Hong², HE Li-dan¹

(1. Zhejiang Huangma Technology Co., Ltd., Shaoxing 312363, China;

2. College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In order to avoid the rigorous reaction conditions in the synthesis of polyether amine such as high temperature and high pressure, a kind of Pd-Mg-Ba/r-Al₂O₃ catalyst is prepared and then used to seek for the feasibility of conducting the reaction under atmospheric pressure. The influences of the mass concentration of catalyst active components, reaction temperature, H₂ dosage, NH₃ dosage and feed rate on the amination reaction are studied. The suitable reaction conditions are determined as follows: the composition of catalyst is Pd(0.5%)-Mg(2%)-Ba(2%)/r-Al₂O₃, reaction temperature is at 200℃, $n(\text{polyether}):n(\text{NH}_3):n(\text{H}_2)=1:8:8$, and WHSV is 0.3 h⁻¹. The gained products are characterized by NMR and chemical analysis. This research can provide helpful support for the application of atmospheric pressure process in industrial production.

Key words: polyether amine; atmospheric pressure reaction; catalytic amination

聚醚胺 (Polyether Amine, PEA) 是一类具有柔软聚醚骨架,由伯胺基或仲胺基封端的聚烯烃化合物,又称多醚胺、端胺基聚醚、聚醚多胺。其基本结构含有至少 1 个聚亚烷基二醇官能团,包括聚氧乙烯二胺、聚氧丙烯二胺、聚氧乙烯/氧丙烯二胺、聚氧丙烯三胺、聚四甲撑醚二胺等。聚醚胺大多数是以相应的聚醚多元醇为原料,通过对末端羟基进行胺化得到,根据端氨基相连的烃基类型又可分为芳香族和脂肪族 2 类。聚醚胺分子主链为柔软的聚醚链,且末端上的氢比聚醚末端羟基上的氢更活泼,因此聚醚胺在一些材料工艺上能够很好地替代聚醚,并能够提高新型材料的应用性能,广泛应用于环氧树脂固化剂、喷涂聚脲弹性体的关键原料、润滑油和发动机燃料油的添加剂^[1-3]。

目前工业化生产常用的合成方法为高压催化胺化法^[4-8],需要高温(200~300℃)、高压(10~20 MPa),条件苛刻,设备投资、操作和维护成本很高,不利于大规模扩大生产。因此,笔者制备了一种

Pt-Mg-Ba/r-Al₂O₃ 型高效催化剂,使聚醚多元醇催化胺化反应能够在常压下进行,大大改善了工艺条件。

1 实验材料和方法

1.1 材料

聚醚,重均相对分子质量为 980,自制;液氨,纯度 99.8%,浙江龙山化工有限公司生产;氢气,纯度 99.9%,杭州明星工贸气体有限公司生产;负载型催化剂,自制。

1.2 分析测试仪器

傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR), Spectrum one 型,美国 P-E Com 生产;扫描电镜 (SEM), JSM-5900LV 型,日本电子公司生产;电子微量天平 (精度为 0.01 mg), Sartorius BP211D 型,瑞士生产;核磁共振仪,500 M 超导,德国 Bruker 公司生产。

1.3 催化剂制备

共沉淀加捏合挤条法:将金属硝酸盐(硝酸钡、

分数为1%时效果较好,但Pd质量分数的继续增加对胺化反应的影响不是很显著。Pd是贵金属,从生产经济性上考虑,在满足活性要求的前提下Pd的用量越少越好。综合考虑,催化剂中金属Pd质量分数选定为0.5%。

单一活性组分催化剂的综合效果往往欠佳,为此,考察了Mg、Ba助催化剂的加入对催化性能的影响,如表2所示。

表2 助催化剂质量分数对催化效果的影响

催化剂	转化率/%	选择性/%	收率/%
Pd(0.5%)/r-Al ₂ O ₃	73.3	71.4	52.3
Pd(0.5)-Mg(2)/r-Al ₂ O ₃	79.2	72.1	57.1
Pd(0.5)-Ba(2)/r-Al ₂ O ₃	75.5	80.6	60.8
Pd(0.5)-Mg(2)-Ba(2)/r-Al ₂ O ₃	83.4	81.1	67.6
Pd(0.5)-Mg(4)-Ba(4)/r-Al ₂ O ₃	84.3	81.2	68.5

注:反应温度为190℃,常压反应, $n(\text{聚醚}):n(\text{NH}_3):n(\text{H}_2)=1:6:6$,聚醚质量空速为 0.3 h^{-1} 。

从表2可以看出,添加助催化剂能提高催化性能,添加2种助催化剂可产生协同效果,强于单独一种助催化剂。助催化剂Mg-Ba的适宜质量分数为2%,质量分数继续增加虽然转化率有所提高,但选择性基本不变且产品色泽加深。

2.2 反应温度的影响

温度不仅影响主反应与副反应的反应速率,还会影响催化剂本身的催化性能。温度对催化反应的影响如表3所示。由表3可以看出,在所选温度范围内,转化率一直升高,说明温度的提高有利于催化剂催化活性,增大反应速率。但在200℃时选择性达到峰值,之后不断减小,这主要是因为副反应速率加快,反应深度加大,伯胺转化为仲胺、叔胺的量增多,故最佳反应温度为200℃。

表3 温度对反应的影响

温度/℃	转化率/%	选择性/%	收率/%
170	77.3	75.9	58.7
180	80.6	79.1	63.8
190	83.4	81.1	67.6
200	85.1	83.4	71.0
210	87.6	80.0	70.1
220	90.8	75.2	68.3

注:常压反应, $n(\text{聚醚}):n(\text{NH}_3):n(\text{H}_2)=1:6:6$,聚醚质量空速为 0.3 h^{-1} 。

2.3 氢气量的影响

聚醚催化胺化既有脱氢过程,也有加氢过程。

从化学平衡角度讲,增加氢气量有利于加氢步骤,但不利于脱氢步骤。氢气量对反应的影响如表4所示。从表4中可以看出,反应体系中氢气量过少,中间产物烯亚胺则难以加氢转化胺。反之,反应体系中氢气量过多会抑制醇的脱氢过程,使反应所需的醛减少,不利于最终产物的生成。较为合适的氢气量为 $n(\text{聚醚}):n(\text{H}_2)=1:8$ 。

表4 氢气量对反应的影响

$n(\text{聚醚}):n(\text{H}_2)$	转化率/%	选择性/%	收率/%
1:2	75.8	79.3	60.1
1:4	79.6	82.1	65.4
1:6	85.1	83.4	71.0
1:8	86.9	84.9	73.8
1:10	84.5	84.8	71.7
1:12	82.4	85.5	70.5

注:反应温度为200℃,常压反应, $n(\text{聚醚}):n(\text{NH}_3)=1:6$,聚醚质量空速为 0.3 h^{-1} 。

2.4 氨气量的影响

氨气量对反应的影响如表5所示。由表5可以看出,增加氨气量对转化率与选择性均有利,当 $n(\text{聚醚}):n(\text{NH}_3)$ 超过1:8后,转化率和选择性的增量变得很小。因此,氨醇摩尔比主要影响伯胺产物选择性。氨醇摩尔比较低时,容易生成仲胺和叔胺,降低伯胺选择性及收率。但氨醇摩尔比太高将大大提高对反应设备的要求及增加回收氨的能耗。综合考虑,最终选择 $n(\text{聚醚}):n(\text{NH}_3)$ 为1:8。

表5 氨气量对反应的影响

$n(\text{聚醚}):n(\text{NH}_3)$	转化率/%	选择性/%	收率/%
1:2	76.2	79.7	60.7
1:4	80.0	82.4	65.9
1:6	86.9	84.9	73.8
1:8	87.7	86.2	75.6
1:10	88.0	86.5	76.1
1:12	88.2	86.7	76.5

注:反应温度为200℃,常压反应, $n(\text{聚醚}):n(\text{H}_2)=1:8$,聚醚质量空速为 0.3 h^{-1} 。

2.5 进料速率的影响

进料速率的大小直接决定生产产量,另外,进料速率对反应本身也有相当大的影响。进料速率对反应的影响如表6所示,由表6可以看出,随着原料空速的增大,转化率不断降低,说明进料速率逐渐超过单位催化剂量单位时间内的处理量,以致转化率降低。考虑实际生产因素,选择原料空

速为 0.3 h⁻¹。

表 6 进料速率对反应的影响

聚醚质量空速/h ⁻¹	转化率/%	选择性/%	收率/%
0.1	91.4	87.4	79.9
0.2	89.3	85.5	76.3
0.3	87.7	86.2	75.6
0.4	84.6	84.5	71.5
0.5	80.1	85.3	68.3
0.6	75.6	84.1	63.6

注:反应温度为 200℃,常压反应, $n(\text{聚醚}) : n(\text{NH}_3) : n(\text{H}_2) = 1 : 8 : 8$ 。

2.6 产品质量指标及结构表征

为了给后续生产提供参考,对产品质量指标进行了检测,结果如表 7 所示。

表 7 产品质量指标

项目	检测结果
外观(25℃)	无色透明液体
密度(38℃)/(g·mL ⁻¹)	1.061
pH(1%水溶液,20℃)	10.8
色泽(铂钴单位)	15
水分质量分数/%	0.21
运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	115.2
总胺值/(mmol·g ⁻¹)	2.077

取聚醚胺产品样品 0.15 mL,完全溶解于 0.5 mL 氘代氯仿中,转移至核磁样品专用分析管,放入核磁共振仪中,检测结果如图 2、图 3 所示。

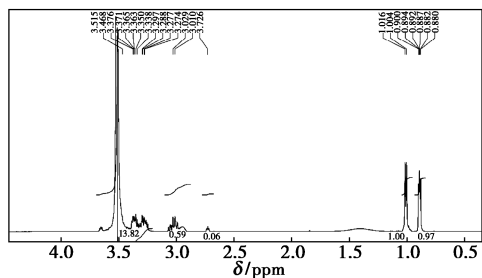


图 2 聚醚胺产品的¹H-NMR 谱

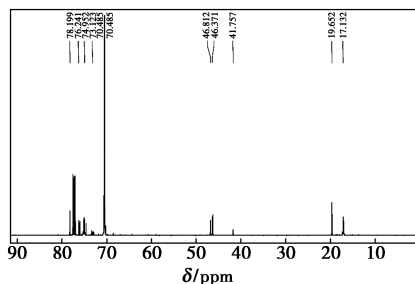


图 3 聚醚胺产品的¹³C-NMR 谱

3 结论

通过共沉淀加捏合挤条法制备了 1 种 Pd-Mg-Ba/r-Al₂O₃ 型催化剂,证实了聚醚在常压下催化胺化的可行性,并确立了反应的合适条件:催化剂组成为 Pd(0.5%) - Mg(2%) - Ba(2%) / r-Al₂O₃,反应温度为 200℃,氨气、氢气用量为 $n(\text{聚醚}) : n(\text{NH}_3) : n(\text{H}_2) = 1 : 8 : 8$,反应空速为 0.3 h⁻¹。在此条件下制备的多个批次聚醚胺产品质量均很稳定。

在常压下实行的胺化反应克服了以往聚醚胺反应的高温高压条件,对设备要求也随之降低,为后续进一步放大生产提供了有效参考。

参考文献

- [1] eJhng Jih-Mim, Chen Chia-Ming. Amination of polyethylene glycol to polyetheramine over the supported nickel catalysts[J]. Catalysis Letters, 2001, 77(1): 147-154.
- [2] 莫蛮,田静,刘学明,等.聚醚多元醇含镍催化剂的制备工艺[J].精细化工,2012,29(12):1999-1203.
- [3] 张金龙.端氨基聚醚的合成[J].聚氨酯工业,2011,26:40-43.
- [4] Zhang Lijuan, Lu Qiting, Hou Yibin, et al. Synthesis of an amine terminated polyether: Effects of the activation conditions on a Raney nickel catalyst[J]. Reaction Kinetics. Mechanisms and Catalysis, 2013, 108:139-149.
- [5] Zimmerman R L. Catalytic method for the reductive amination of poly(oxytetramethylene) glycols; US, 5003107[P]. 1991-03-26.
- [6] Rasshofer W. A process for the production of polyamines and their use in the production of polyurethanes; US, 4540720[P]. 1985-09-10.
- [7] Sanders J. Process for the preparation of aromatic polyamines; US, 5091582[P]. 1992-02-25.
- [8] Tetsuaki Furushima, Wakayama, Masaharu Jono. Process for producing polyoxyalkylene triamine; US, 20050027141[P]. 2005-02-03.
- [9] Schwogler E J, Adkins H. Preparation of Certain Amines[J]. J Am Chem Soc, 1939, 67(72): 499-502.
- [10] 白国义,孙春玲,李阳.正了醇催化胺化合成正了胺反应的研究[J].化学推进剂与高分子材料,2002,02:31-36.
- [11] Xiong D, Li Z, Wang H, et al. Selective separation of aliphatic and aromatic amines with CO₂ switchable ionic liquids aqueous two-phase systems[J]. Green Chem, 2013, 15(7): 1941-1948.
- [12] Yadav D K T, Bhanage B M. Base-mediated synthesis of imines and amines from N-phenylureas and alcohols[J]. Syn Lett, 2014, 25(11): 1611-1615.
- [13] Jiang Ruixia, Xie Zaiku, Zhang Chengfang, et al. Characterization and performance of the Pd-La/spinel catalyst for the preparation of 2,6-diisopropylaniline[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 250(2): 209-220.
- [14] Jiang Ruixia, Xie Zaiku, Zhang Chengfang, et al. The catalytic performance of gas-phase amination over Pd-La catalysts supported on Al₂O₃ and Al₂O₃-MgO spinel[J]. Catalysis Today, 2004, 93-95(1): 359-363. ■