

负载型 CuO 用于制备 3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷的研究

张玉桥¹, 余江^{1*}, 金一丰¹, 纪秀俊¹, 陈志荣²

(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:通过沉积沉淀法制备出负载型 CuO 催化剂,并用于[3-(三乙氧基硅基)丙基]氨基甲酸乙酯催化热分解制备 3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷。通过 XRD、XPS 和 TEM 等手段对负载型 CuO 进行一系列的表征。对催化剂的制备方法、煅烧温度、反应的裂解温度等进行了探索。结果表明,在以沉积沉淀法制备的负载型 CuO 催化剂中,煅烧温度为 450℃,裂解温度为 210℃。通过对 CuO 催化的固定床进行热分解,异氰酸酯基硅烷的产率达到 98.9%,选择性达到 99.2%。对催化剂进行稳定性测试表明,连续使用 10 次未出现明显失活。

关键词: CuO; 沉积沉淀法; 3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷; 裂解

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)10-0193-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.10.040

Catalytic performance of supported CuO for preparation of 3-isocyanatepropyl triethoxysilane

ZHANG Yu-qiao¹, YU Jiang^{1*}, JIN Yi-feng¹, JI Xiu-jun¹, CHEN Zhi-rong²

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

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

Abstract: A supported CuO catalyst is prepared by the deposition precipitation method, and applied to the catalytic thermal decomposition of ethyl [3-(triethoxysilyl) propyl] carbamate to prepare 3-isocyanatepropyl triethoxysilane. The as-synthesized catalysts are characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and transmission electron microscopy. The preparation method of the catalyst, the calcination temperature of the catalyst, and the cracking temperature of the decomposition reaction are explored. The results show that the calcination temperature is 450℃ and the cracking temperature is 210℃ in the preparation of the supported CuO catalyst via the deposition precipitation method. As ethyl [3-(triethoxysilyl) propyl] carbamate is thermally decomposed over the supported CuO catalyst in a fixed bed, the yield of 3-isocyanatepropyl triethoxysilane can reach 98.9% and the selectivity is 99.2%. The catalysts remains basically initial activity after being used for 10 cycles.

Key words: CuO; deposition precipitation method; 3-isocyanatepropyl triethoxysilane; pyrolysis

3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷是一种含有异氰酸酯基活性基团的硅烷偶联剂,其作用是促进无机材料和有机材料之间的粘结性能。广泛用于高档聚氨酯密封胶及改性聚氨酯树脂,也可用作室温硫化硅橡胶的增黏剂、清漆树脂的组成成份等^[1-2]。常见的异氰酸酯基硅烷合成方法有光气法、氰酸盐法和热分解法等。光气法采用光气与氨硅烷于惰性溶剂中反应制备异氰酸酯基硅烷^[3-4],该方法的缺点是光气为无色无味的剧毒气体,生产过程中光气极易泄露,容易引发安全事故,其反应副产物 HCl 容易对工业设备产生较大的腐蚀,存在较高的工业维护成本。氰酸盐法通过氰酸盐与氯硅烷反应一步合成异氰酸酯基硅烷。张先林等^[5]通过 NaNCO 与

氯硅烷在有机溶剂中合成异氰酸酯烷。虽然该方法简单易于操作,但 NaNCO 难溶于有机溶剂,反应时间较长、产率较低。热分解法以氨基甲酸甲酯直接进行热裂解得到异氰酸酯基硅烷^[6]。韩云香等^[7]采用非光气法以离子液体为热载体对氨基甲酸甲酯进行热裂解,虽然选择性较高,但其采用的离子液体等价格昂贵,大大增加了工业成本,同时裂解时底部存在较多的聚合物,产率不高。

笔者通过沉积沉淀法合成了负载型 CuO 用于催化制备 3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷。将[3-(三乙氧基硅基)丙基]氨基甲酸乙酯通过固定床催化剂热分解得到 3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷,二次冷凝收集产品和副产品乙醇。反应过程无污

收稿日期:2019-12-13;修回日期:2020-08-16

作者简介:张玉桥(1991-),男,硕士,助理工程师,研究方向为偶联剂的开发与应用,1021831855@qq.com;余江(1990-),男,博士,副研究员,研究方向为分离过程、有机合成,通讯联系人,yujiang@tju.edu.cn。

染,同时避免使用溶剂和产生聚合物。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

[3-(三乙氧基硅基)丙基]氨基甲酸乙酯,湖北鑫润德化工有限公司生产; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 Al_2O_3 ,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产。

SG-GL1400 特型管式炉,中国科学院上海光学精密机械研究所生产;固定床反应器,上海岩征实验仪器有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

定量 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液等体积浸渍在 Al_2O_3 中,加入适量 NaOH,过滤洗涤,收集沉淀物,转移至管式炉中,高温煅烧,得到负载型 CuO 催化剂(1),记为 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3-(1)$ 。

定量 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液等体积浸渍在 Al_2O_3 中,直接高温煅烧得到负载型 CuO 催化剂(2),记为 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3-(2)$ 。

1.3 催化剂的评价

将[3-(三乙氧基硅基)丙基]氨基甲酸乙酯通过固定床中催化剂热分解得到 3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷,二次冷凝收集产品和副产品乙醇。

1.4 催化剂的表征

利用 JEOL JEM-1200EX 透射电子显微镜(TEM,日本 JEOL 公司生产)对催化剂进行表征和分析,工作电压为 60 kV。利用 X'Pert PROX 型 X 射线衍射仪(XRD,荷兰 PANalytical 公司生产)对催化剂进行表征和分析,CuK α 射线,电压为 45 kV,电流为 40 mA,连续扫描记录衍射强度。利用 Perkin-Elmer PH I 5000C 型 X 射线光电子能谱仪(XPS,美国 Perkinelmer Instruments LLC 公司生产)对催化剂进行分析,X 射线源为 MgK α ,功率为 250 W,电压为 14 kV。

2 结果与讨论

2.1 不同制备方法对催化剂催化性能的影响

将 2 种制备方法制备的催化剂以及载体 Al_2O_3 分别置于固定床反应器中,将硅基氨基甲酸甲酯通过固定床进行裂解,其反应结果如表 1 所示。

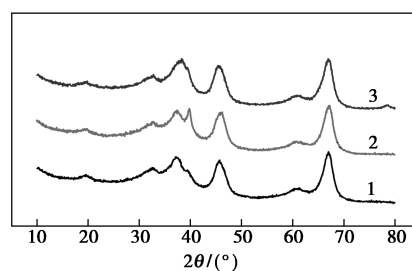
表 1 制备方法对催化剂催化性能的影响

催化剂	转化率/%	选择性/%
Al_2O_3	7.0	13.0
$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3(1)$	98.9	99.2
$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3(2)$	89.3	96.5

从表 1 中可以看出,单纯的催化剂载体 Al_2O_3 对硅烷基氨基甲酸乙酯有一定的催化作用,但其催化效果较差;当 Al_2O_3 负载上 CuO 时其催化剂效果明显提升,其中沉积沉淀法制备的 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3(1)$ 的催化选择性达到了 98.9%,产率达到 99.2%,明显高于直接煅烧的催化剂 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3(2)$ 。通过对催化剂的一系列表征发现,以沉积沉淀法制备的催化剂具有良好的结构,展现出优异的催化性能。

2.2 XRD 表征

不同制备方法制备的催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。



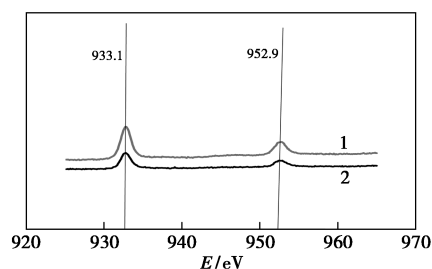
1— Al_2O_3 ; 2— $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3-(2)$; 3— $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3-(1)$

图 1 不同制备方法制备催化剂的 XRD 图谱

由图 1 中可以看出,载体 Al_2O_3 的特征衍射峰在 37.6、45.8、66.7°。而氧化铜所对应的特征衍射峰为 38.7、61.5°^[8]。通过对比 2 种制备方法制备的催化剂发现,以沉积沉淀法制备的催化剂 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3-(1)$ 在 38.7° 处特征衍射峰较 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3-(2)$ 催化剂的特征衍射峰平缓,说明沉积沉淀法制备的催化剂较为分散均匀,而直接煅烧法得到催化剂的 CuO 晶粒增大,影响了其分散性能,从而其催化效果较差,与实验结果相吻合。

2.3 XPS 表征

不同制备方法制备的催化剂的 Cu2p 区域 XPS 图谱如图 2 所示。



1— $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3-(2)$; 2— $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3-(1)$

图 2 不同制备方法制备催化剂的 XPS 图谱

从图 2 中可以看出,Cu 的 $2\text{P}_{1/2}$ 的结合能位于

952.9 eV, Cu 2p_{3/2}的结合能位于 933.4 eV, 出现较为明显的 CuO 峰位^[9-10], 通过与 CuO 的标准结合能(2P_{3/2}为 933.4 eV; 2P_{1/2}为 953.6 eV)对比^[11], 发现其标准结合能呈下降趋势, 说明该制备方法下的 Cu 成为富电子状态, 从而有利于与反应物种的吸附脱附^[12]。

2.4 TEM 表征

沉积沉淀法制备的 CuO/Al₂O₃(1) 和直接煅烧法制备的 CuO/Al₂O₃(2) 的 TEM 图如图 3 所示。从图 3(a) 中可以看出, 以沉积沉淀法制备的催化剂分布较为均匀, 从而呈现出较好的催化性能。而从图 3(b) 中可以看出, 纳米粒子团聚在一起, 不能很好的分布开, 催化性能较差。

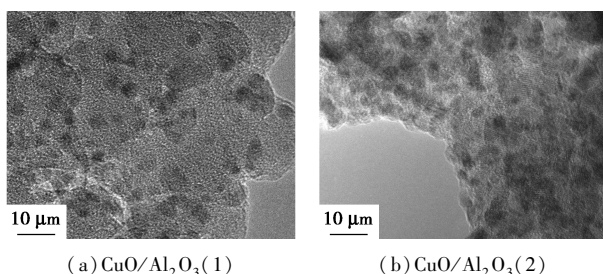


图 3 CuO/Al₂O₃(1) 和 CuO/Al₂O₃(2) 的 TEM 图

2.5 煅烧温度对催化剂催化性能的影响

不同煅烧温度下, [3-(三乙氧基硅基)丙基]氨基甲酸乙酯裂解性能如图 4 所示。

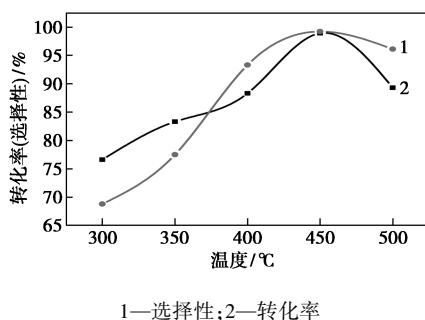


图 4 不同煅烧温度对催化剂催化性能的影响

由图 4 中可以看出, 在煅烧温度为 450°C 下, [3-(三乙氧基硅基)丙基]氨基甲酸乙酯裂解的转化率达到 98.9%, 选择性达到了 99.2%。随着煅烧温度的升高, 其催化性能明显的提高, 但煅烧温度超过 450°C 时, 其催化性能出现了明显的下降。原因是煅烧温度过高导致催化剂中的催化活性组分出现团聚, 从而降低了其催化性能。

2.6 裂解温度对反应裂解性能的影响

固定床裂解温度对反应裂解性能的影响如图 5 所示。

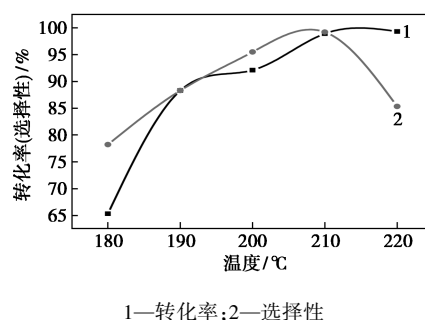


图 5 固定床裂解温度对反应裂解性能的影响

由图 5 中可以看出, 随着固定床裂解温度的升高, [3-(三乙氧基硅基)丙基]氨基甲酸乙酯裂解转化率逐渐提高。在 210°C 下, 其催化性能最佳, 转化率为 98.9%, 选择性为 99.2%。但裂解温度过高, 其选择性逐渐减弱, 通过气相分析发现, 在该温度下, [3-(三乙氧基硅基)丙基]氨基甲酸乙酯过分裂解, 成为小分子物质。

2.7 催化剂稳定性测试

以沉积沉淀法制备的催化剂循环使用 10 次, [3-(三乙氧基硅基)丙基]氨基甲酸乙酯的裂解如表 2 所示。由表 2 中可以看出, 多次循环使用催化剂未出现大的催化性能差异, 催化剂具有较好的稳定性。

表 2 催化剂稳定性测试

循环次数	1	2	3	4	5
选择性/%	99.2	99.2	99.2	99.2	99.1
转化率/%	98.9	98.8	98.8	98.9	98.6
循环次数	6	7	8	9	10
选择性/%	99.2	98.9	98.9	98.9	98.9
转化率/%	98.7	98.8	98.8	98.7	98.7

3 结论

通过对催化剂制备方法进行选择发现, 沉积沉淀法制备的 CuO/Al₂O₃ 催化剂催化制备 3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷展现出良好的催化性能。并对催化剂进行一系列的表征发现, 其纳米粒子分散均匀, 未出现团聚等现象。在 450°C 煅烧温度下, 制备的催化剂的催化性能优异, 其转化率达到 98.9%, 选择性达到了 99.2%。并对催化剂的进行连续 10 次循环反应, 未出现明显的失活。表明与传统的制备方法相比, 该方法制备 3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷绿色环保, 具有较高的工业应用价值。

(下转第 201 页)

- graphene nanosheets and carbon nanotubes enhances mechanical properties of hydroxyapatite-polyetheretherketone scaffolds [J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2016, 11: 3487–3500.
- [19] Ding M, Ling X, Yuan D, *et al.* SPEEK membrane of ultrahigh stability enhanced by functionalized carbon nanotubes for vanadium redox flow battery [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2018, 6: 286–295.
- [20] Yu L, Lin F, Xiao W, *et al.* CNT@ polydopamine embedded mixed matrix membranes for high-rate and long-life vanadium flow batteries [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 549: 411–419.
- [21] Shang Y, Liu Y, Wang Z, *et al.* Functionalization of multi-walled carbon nanotubes and their effect on the tribological properties of poly(ether ether ketone) composites [J]. *Polymer International*, 2017, 566(12): 1897–1905.
- [22] Firkowska I, Boden A, Vogt A M, *et al.* Effect of carbon nanotube surface modification on thermal properties of copper-CNT composites [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 21(43): 17541–17546.
- [23] Hande V R, Rao S, Rath S K, *et al.* Crosslinking of sulphonated poly(ether ether ketone) using aromatic bis(hydroxymethyl) compound [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 322(1): 67–73.
- [24] Tagizadeh M T, Vatanparast M. Ultrasonic-assisted synthesis of ZrO₂ nanoparticles and their application to improve the chemical stability of Nafion membrane in proton exchange membrane (PEM) fuel cells [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2016, 483: 1–10.
- [25] Parnian M J, Rowshanzamir S, Gashoul F. Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications [J]. *Energy*, 2017, 125: 614–628.
- [26] Liu D, Peng J, Li Z, *et al.* Improvement in the mechanical properties, proton conductivity, and methanol resistance of highly branched sulfonated poly(arylene ether)/graphene oxide grafted with flexible alkylsulfonated side chains nanocomposite membranes [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 378: 451–459.
- [27] Daraee M, Baniada M, Rashidi A, *et al.* Synthesis of TiO₂-CNT hybrid nanocatalyst and its application in direct oxidation of H₂S to S [J]. *Chemical Physics*, 2018, 511: 7–19.
- [28] Marianborkowski, Johngferraro, Renatochiarizia, *et al.* FT-IR Study of third phase formation in the U(VI)/HNO₃, TBP/ALKANE system [J]. *Solvent Extraction & Ion Exchange*, 2002, 20(3): 313–330.
- [29] Gahlot S, Kulshrestha V. Dramatic improvement in water retention and proton conductivity in electrically aligned functionalized CNT/SPEEK nanohybrid PEM [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 7(1): 264–272.
- [30] Liu Y, Wang J, Zhang H, *et al.* Enhancement of proton conductivity of chitosan membrane enabled by sulfonated graphene oxide under both hydrated and anhydrous conditions [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 269: 898–911.
- [31] Xu H, Fang J, Guo M, *et al.* Novel anion exchange membrane based on copolymer of methyl methacrylate, vinylbenzyl chloride and ethyl acrylate for alkaline fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 354(1–2): 206–211.
- [32] Guangwei H. Tunable nanochannels along graphene oxide/polymer core-shell nanosheets to enhance proton conductivity [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(48): 7502–7511.
- [33] Kowsari E, Zare A, Ansari V. Phosphoric acid-doped ionic liquid-functionalized graphene oxide/sulfonated polyimide composites as proton exchange membrane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(40): 13964–13978.
- [34] Leong J X, Daud W R W, Ghasemi M, *et al.* Ion exchange membranes as separators in microbial fuel cells for bioenergy conversion; A comprehensive review [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2013, 28: 575–587.
- [35] Pandey R P, Thakur A K, Shahi V K. Sulfonated polyimide/acid-functionalized graphene oxide composite polymer electrolyte membranes with improved proton conductivity and water-retention properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(19): 16993–17002. ■

(上接第195页)

参考文献

- [1] 朱俊. 聚氨酯胶粘剂主要应用领域现状及发展趋势 [J]. *化学工业*, 2013, 31(11): 34–38.
- [2] 黄文润. 硅烷偶联剂及硅树脂 [M]. 成都: 四川科学技术出版社, 2009: 1–2.
- [3] 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(5): 668–672.
- [4] 杨林, 蔡挺, 张春玲, 等. 异氰酸酯的合成工艺进展 [J]. *化工新型材料*, 2011(S1): 37–39.
- [5] 张先林, 杨志勇, 刘东, 等. 含异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷的合成 [J]. *浙江化工*, 2008, 39(2): 11–13.
- [6] 王庆印, 康武魁, 再列一位作者?, 等. 非光气法合成二苯基甲烷二异氰酸酯的研究进展 [J]. *合成化学*, 2013, 21(1): 114–118.
- [7] 韩云香, 刘士民, 王培学, 等. 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 [J]. *分子催化*, 2016, 30(4): 297–306.
- [8] 李惠娟, 蒋晓原, 林辉, 等. 等离子体协同 CuO/TiO₂- γ -Al₂O₃ 催化 CH₄ 脱除 NO [J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29(7): 1393–1399.
- [9] 张佳瑾, 李建伟, 朱吉钦, 等. 助剂对 Cu-Mn 复合氧化物整体式催化剂催化低浓度甲烷燃烧反应性能的影响 [J]. *催化学报*, 2011, 32(8): 1380–1386.
- [10] Kundakovic L, Flytzani-Stephanopoulos M. Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems [J]. *Appl Catal A*, 1998, 171(1): 13–29.
- [11] Wöllner A, Lange F, Schmelz H, *et al.* Characterization of mixed copper-manganese oxides supported on titania catalysts for selective oxidation of ammonia [J]. *Appl Catal A*, 1993, 94(2): 181–203.
- [12] 闫少伟, 范辉, 梁川, 等. 二硝基苯甲苯低压加氢 Ni-La-B 非晶态合金催化剂的制备及结构表征 [J]. *催化学报*, 2012, 33(8): 1374–1382. ■