

技术进展

催化羰化法合成氨基甲酸酯研究进展

陈丽娟^{1,2}, 梅付名², 李光兴²

(1. 湖南科技大学化学化工学院, 湖南湘潭 411201;

2. 华中科技大学化学化工学院, 湖北武汉 410074)

摘要:总结了近年催化羰化法合成氨基甲酸酯的主要研究成果, 比较了氧化羰化、还原羰化和氧化还原羰化不同催化体系和催化机理, 指出寻找高效价廉催化体系和多相催化研究是今后研究的重点。

关键词:氨基甲酸酯; 羰化法; 催化剂; 进展

中图分类号: TQ246.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)06-0011-06

Advances in synthesis of carbamates by catalytic carbonylation

CHEN Li-juan^{1,2}, MEI Fu-ming², LI Guang-xing²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 410074, China)

Abstract: The recent research advances in synthesis of carbamates by catalytic carbonylation are reviewed. The comparison of various catalytic systems used in oxidative carbonylation, reductive carbonylation and redox carbonylation and the discussion of the corresponding catalytic mechanism as well are included in this paper. It is pointed out that seeking cheap and effective catalysts and developing heterogeneous catalysis should be focused on.

Key words: carbamates; carbonylation; catalyst; advance

氨基甲酸酯具有广泛的用途, 在有机合成中可用作氨基的保护基, 在农药领域中可用作杀虫剂、除草剂、杀菌剂等, 具有生物降解快、环境污染小、非目标生物毒性低、不易产生耐药性等特点。氨基甲酸酯的另一重要用途是作为有机合成中间体, 实现异氰酸酯的绿色合成。甲苯二异氰酸酯(TDI)和二苯

甲烷二异氰酸酯(MDI)是生产聚氨酯的主要原料, 其中以 MDI 更重要。

1 羰化法催化体系

以苯胺、CO、O₂、甲醇为原料, 通过苯氨基甲酸酯中间体合成 MDI 的绿色工艺路线如图 1 所示。

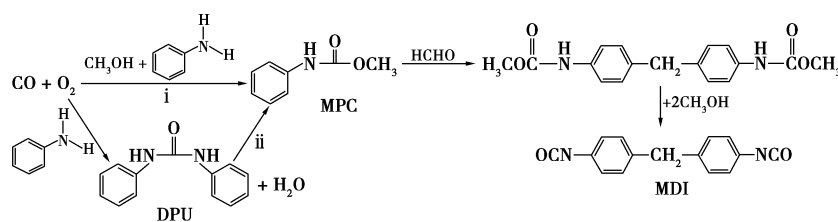


图 1 苯胺、CO、O₂ 和甲醇经 N-苯基氨基甲酸甲酯或二苯脲中间体合成 MDI 绿色工艺

以 CO 为羰化剂的催化羰化法合成苯氨基甲酸酯是整个工艺中重要的一步。羰化法合成脲或氨基甲酸酯主要分为 3 类: 氧化羰化法, 还原羰化法, 硝基苯、苯胺氧化还原羰化法。

1.1 氧化羰化法

氧化羰化法指在催化剂存在下, 在一定温度、压

力下, 有机胺和 CO、氧气在醇类介质中经氧化羰化生成氨基甲酸酯。反应式如式(1):



氧化羰化法采用来源广泛的 CO 为羰化试剂, 副产小分子产物为水, 原子效率高, 基本不造成污染, 如能开发出高效、易回收的催化剂, 将有可能

实现工业化。适用该反应的催化剂主要有Ⅷ族过渡金属,尤其是 Pd、Ru、Rh 等贵金属催化体系;金催化体系;非金属硫、硒体系以及 Co(salen)催化体系等。

过渡金属如 Fe、Co、Mn、Ni、Ru、Rh 以及非金属 S、Se 等催化胺的羰化反应形成酰胺键衍生物均有报道。1966 年, Tsuji 首先报道了 Pd 催化胺类的羰化反应,以 PdCl₂ 为催化剂,在 180℃、9.8 MPa 的 CO 下,以苯为溶剂催化癸基胺羰化反应,得到 *N,N'*-二癸基脒和 *N,N'*-二癸基酰胺的混合物^[1]。在此之后几十年内,有关 Pd 催化剂催化胺类的羰化反应一直是研究得最广泛和最深入的。

关于胺氧化羰化制备对称或不对称脒、氨基甲酸酯的均相和非均相催化体系一直有大量研究。在贵金属催化体系方面, Gupte 等以质量分数 5% Pd/C-NaI 为催化剂,研究了催化苯胺、CO 和 O₂ 生成二苯脒的反应条件的影响^[2]。活性随 NaI 浓度变化曲线以及 O₂ 变化曲线都存在最大值,高浓度会起到抑制作用。CO 在压力 3.5 MPa 下活性与之呈线性关系,而在更高压力下呈零级反应;极性溶剂有利于反应,过程参数改变对催化剂活性有影响,但不会改变二苯脒的选择性。Toochinda 也研究了 Pd/C-NaI 催化剂作用下合成氨基甲酸酯的反应^[3],在 373~438 K、0.41~7.61 MPa 条件下比较了淤浆法、气固法和管式反应不同反应式的优劣,指出在溶剂中间歇式的淤浆法存在下列缺点:催化剂难以回收;需要高压;催化剂易迅速失活;CO 和 O₂ 在醇和胺中的溶解性低。采用半间歇式固定床反应器有助解决这些问题,使氨基甲酸酯的产率明显提高,催化剂易于回收,同时也消除了 CO 和 O₂ 溶解性低对反应的影响,但这一方式采用复杂的两段工艺(即在 393 K 下先生成二苯脒,再升温到 438 K 生成氨基甲酸酯),对工艺有较高要求。Giannocaro 等将 Pd(II)-Cu(II)含氮配合物负载于硫酸锆晶体层间,制备成多相催化剂催化苯胺氧化羰化反应^[4]。在温和条件下(80℃、0.1 MPa),反应存在一定诱导期,在诱导期内,催化剂活性很低,随时间延长,活性显著增加。在更剧烈条件下产生羰化产物脒和氨基甲酸酯,但选择性很低,将催化剂在 130℃、CO 或 (CO + O₂) 气氛下预处理,则选择性增加。催化剂重复使用活性逐渐下降至完全失活,这是由于层内 Pd 逐渐迁移至固体表面,再转移至溶液中溶解引起的。石峰、邓友全等同样研究了 PdCl₂/ZrO₂-SO₄²⁻ 催化剂下胺类氧化羰化合成氨基甲酸酯的反应^[5]。催化剂采用浸渍法制备,能高转化率、高选择性地催化芳香胺氧化羰

化生成氨基甲酸酯,以苯胺在甲醇中氧化羰化为例,在温度 170℃、压力约 4.0 MPa 反应 1 h 下,反应苯胺转化率为 100%,选择性为 99%,但文中未提及催化剂失活问题。同时,他们也研究了离子液体中 Pd 配合物催化体系,据报道该体系同样具有非常高的催化活性,且能通过反应后混合物中加水使之沉淀回收,催化剂重复使用几乎没有失活^[6]。万伯顺等^[7]研究了聚合物负载的 Pd-Cu 和 Pd-Mn 双金属催化体系。以聚-*N*-乙基-2-吡咯烷酮(PVP)为载体负载双金属催化剂体系,研究表明,对于 PVP-PdCl₂-MX_n 体系(其中 M 代表第二金属组分),第二组分能明显提高 Pd 催化剂的转化率和选择性,加入碱 NaOAc 起促进作用。同样,文中也并未提供催化剂回收再用的数据。石峰、邓友全等对金催化胺的氧化羰化进行了研究,合成了一系列带不同反离子(Cl⁻、NO₃⁻、S²⁻)一价金和三苯基膦的配合物,在添加三苯基膦为助剂作用下,在 200℃、5.0 MPa(CO:O₂ 体积比为 4:1)条件下反应 3 h, Au(PPh₃)Cl 能以 97% 的转化率、89% 的选择性催化苯胺氧化羰化合成氨基甲酸酯^[8]。纳米金对胺氧化羰化也有很好的效果,以大孔弱酸性阳离子交换树脂负载纳米金为催化剂,条件同上,苯胺转化率为 95%,选择性达 99%,重复 12 次后转化率为 77%。对反应后催化剂进行原子发射光谱分析,金基本不流失。透射电镜(TEM)分析结果显示,新鲜负载催化剂上金的平均粒径小于 10 nm^[9]。

对于非金属 S、Se 等催化体系,早在 1961 年 Franz 等用当量或过量单质硫对氨气、脂肪胺和芳香胺进行氧化羰化反应,能定量得到二取代脒^[10]。以此为开端,各国研究者对非金属 S、Se 的催化性能展开了研究。Macho 等以单质硫或低分子 CS₂、COS 为催化剂,在碱存在下,于 393~423 K、8~13 MPa 条件下研究苯胺和甲醇、CO 和氧气反应,发现二苯脒是形成氨基甲酸酯的中间产物,氨基甲酸酯直接由二苯脒醇解转化形成,且这一过程无催化剂参与^[11]。虽然非金属 S、Se 具有较好催化效果,但无机 S、Se 在反应过程中生成易升华化合物,产生难闻的气味且具有毒性,因此以相对稳定的有机 Se 为催化剂的研究成为近年来研究方向。Li 等合成了不同 1,3-二烷基取代咪唑-2-硒代酮,将 Se 化学固定在取代咪唑环上^[12]。该催化体系对脂肪胺氧化羰化生成对称脒具有较好的催化活性(产率为 73%~98%),但对于芳香胺,则需要更高温度及 [bmim]BF₄ 助催化才有较好效果。

Jeon 等分别以 1-甲基-3-乙炔基咪唑亚硒酸甲酯和 1-乙基-3-乙炔基咪唑亚硒酸甲酯 2 种单体直接聚合成相应聚合物^[13]。在 100℃、压力为 4.83 MPa(CO:O₂ 体积比为 4)、聚 1-甲基-3-乙炔基咪唑亚硒酸甲酯为催化剂、甲醇为溶剂条件下反应 2 h, 苯胺转化率为 100%, 二苯脲选择性为 83%, 氨基甲酸酯选择性为 17%。以聚 1-乙基-3-乙炔基咪唑亚硒酸甲酯为催化剂的循环使用结果表明, 经重复 5 次后苯胺转化率由 98% 降至 87%, Se 有一定流失。

Liu 等以 salen-Co(II) 或 salen-Co(III)/NaI 为催化剂催化 β-氨基醇的氧化羰化生成环状 2-氧咪唑酮反应, 催化剂对不同底物都有催化活性, 具有反应活性的是 Co(III) 物种^[14]。主产物的形成途径是: 首先底物的氨基和中心 Co 配位, CO 插入至 Co-N 之间形成氨基甲酰配合物, 然后底物的一OH 对该配合物的羰基进行分子内亲核进攻, 形成环状羰化产物。而有关 Co(salen) 体系催化胺类氧化羰化的文献较少, Leung 等曾报道以 Co(salen) 为催化剂对芳香胺和 CO、O₂ 的氧化羰化合成环状或非环状脲^[15], 不同底物需要的最佳反应条件不同。如以 4-甲基苯胺为底物时, 在高氧分压下能获得较高的脲产率, 而 4-氟苯胺在低氧分压下反应得更好。取代基的电子效应对于底物的反应活性有一定的影响, 对位存在吸电子取代基时会降低母体胺的转化率, 而邻氨基苯酚是所有研究的胺中反应活性最高的。

在氧化羰化合成 N, N'-二苯脲的反应中, 笔者所在课题组选用不同官能团修饰的 salen 配体和 Co(II) 的配合物 and 不同吡啶助剂组成均相催化体系, 研究了不同条件对催化活性的影响并提出相应机理。同时还采用了“瓶中造船”法和溶胶-凝胶法, 制备不同的负载 Co(salen) 催化剂, 催化剂能重复使用, 解决了催化剂分离困难的问题^[16-18]。

1.2 还原羰化法

还原羰化法是指以硝基化合物为底物, 在 CO 和催化剂作用下经还原羰化形成异氰酸酯和氨基甲酸酯的一种方法。其优点是不需使用具有爆炸极限的 CO 和 O₂ 混合气, 小分子产物为相对无害的 CO₂。但不足的是原子利用效率低, 反应条件相对于氧化羰化更苛刻, 催化剂效率不高。高活性催化剂主要是由 Rh、Ru 和 Pd 组成, 这些贵金属盐和配合物能以均相或多相形式和氧化物或卤素离子构成催化体系, 对于多相体系, 一般仍认为活性组分在反应过程中从载体中转移进入溶剂相, 并以均相形式参与催化循环, 所以具有和均相体系相似的作用机理。关

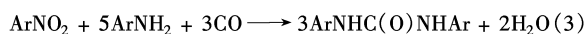
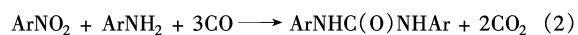
于助催化剂的助催化作用还未十分清楚, 但通常认为作为助催化剂的路易斯酸的作用是促进 CO 插入至 M-N 间。另一种说法是活化配位硝基, 有利于硝基脱氧还原反应。

异氰酸酯也可由硝基化合物直接催化还原合成, 具有活性的催化剂主要由 Pd 和 Rh 组成, 助剂为氧化物或氯化物如 FeCl₃、MoCl₅、V₂O₅ 和 Fe₂O₃。贵金属可经和含氮配体形成配合物而活化, 常用的催化剂形式为 PdL₂Cl₂ (L = 吡啶、异喹啉等)。Ugo 等^[19]以二氯异喹啉合钯(II) 为催化剂、Fe₂(MoO₄)₃ 或 Fe₂O₃/MoO₃ 为助催化剂, 研究了硝基苯直接还原羰化反应。指出均相存在的零价钯配合物是真正起作用的催化物种, 该物种通过配位的硝基和辅助配体稳定存在, 而氧化还原助剂能实现 Pd 从零价到二价的催化循环。催化体系的活性、选择性以及稳定性直接和零价钯配合物的配位形态有关。如果零价钯配合物还存在较多配位空位, 该配合物由于稳定性不够而以金属 Pd 形式析出, 反之若配位球配位充分饱和, 且配体和 Pd(0) 配位作用过强, 则生成异氰酸酯的反应会被完全抑制。

由于异氰酸酯在体系中不够稳定, 可受胺和醇的进攻形成脲和氨基甲酸酯, 脲和异氰酸酯还可进一步缩合形成缩二脲。在以过量醇为溶剂时, 在终产物中很少发现脲和二脲的存在, 这是由于氨基甲酸酯比脲在热力学上更稳定, 脲的醇解甚至不需要催化剂。

1.3 氧化还原羰化法

氧化还原羰化法即直接以硝基化合物为氧化剂, 在催化剂作用下由硝基化合物、芳胺、CO 直接经氧化还原羰化制得相应的对称脲的反应。以甲醇为溶剂时, 脲会转变成氨基甲酸酯。根据原料中硝基化合物和胺的比例不同, 可按不同途径进行反应。总反应式如下:



Wehnan 等^[20]在比较不同芳香羧酸助催化剂对 Pd(phen)₂(OTf)₂ 催化硝基芳香化合物的还原羰化活性影响时指出: 酸性助剂的助催化作用来源于质子, 质子由催化剂向底物传递是反应的关键步骤, 并因此提出了基于芳胺中间体的反应机理。在反应混合物中添加少量芳胺时, 能明显地提高催化剂的活性。由此可以看出, 在一定催化剂条件下, 芳胺、硝基化合物和 CO 的混合物可以直接发生反应。

Lee 等以 Pd 盐/单齿或双齿膦配体为催化剂

详细研究这一过程,分别从反应立体化学、催化剂组成中配体影响、同位素示踪确定反应中间体等方面进行了阐述^[21-23]。研究指出,硝基芳香化合物、芳胺和 CO 的混合物随配比不同有 2 种平行途径生成脲、氨基甲酸酯等目标产物,而芳胺过量存在时有利于脲生成。对芳环进行同位素 D 标记证实中间体氨基甲酰物种由芳胺生成。从助催化作用比较结果可见,双齿磷配体优于单齿磷配体,在催化循环中,双齿磷配体和中心 Pd 离子间采取 cis 配位。

笔者所在课题组曾以 Co(salen)/有机羧酸催化体系研究了硝基苯、苯胺氧化还原羧化合成 *N, N'*-二苯基脲反应(salen:双水杨醛缩乙二胺),在以甲苯为溶剂、有机羧酸助剂为对甲基苯磺酸(PTS)时,在 $n[\text{Co}(\text{II})\text{salen}] : n(\text{PhNO}_2) = 1 : 50$ 、 $n[\text{Co}(\text{II})\text{salen}] : n(\text{PTS}) = 1$ 、 $n(\text{PhNH}_2) : n(\text{PhNO}_2) = 4$ 、 150°C 、 $p(\text{CO}) = 3 \text{ MPa}$ 、 $t = 7 \text{ h}$ 时, DPU 的分离产率为 74.0%,硝基苯、苯胺的转化率分别为 86.6% 和 91.2%^[24]。用于合成氨基甲酸酯反应,在 170°C 、CO 压力 5.0 MPa、反应 6 h 的条件下,硝基苯的转化率为 99%,苯胺基甲酸甲酯的选择性为 98%^[25]。

2 羧化法相关机理研究

2.1 氧化羧化催化机理

光谱学和微观表征技术的进步,为探索反应历程、确定反应中间体提供了有效手段,但由于反应的复杂性使机理的完全揭示仍存在一定困难,机理的推导只能建立在部分实验事实基础上。Hiwatari 等^[26]研究了胺氧化羧化生成脲和草酸胺反应,报道了以形成 $\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Pd}^{2+}$ 循环为核心的催化机理(图 2)。

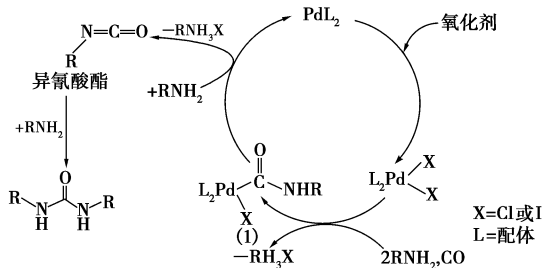


图 2 Pd 催化剂上苯胺氧化羧化合成二苯脲反应机理

从伯胺氧化羧化形成脲存在 2 种可能途径:第一种是 Alper 等报道过的通过氨基甲酰物种和氨基配体的还原消除得到脲^[27];第二种途径如图 2 所示,由 *N*-烷基氨基甲酰钯配合物(1)接受伯胺的进攻分解生成异氰酸酯中间体,另一分子伯胺或醇对异

氰酸酯中间体的亲核进攻生成脲或氨基甲酸酯。*N*-烷基氨基甲酰钯配合物(1)在三乙胺作用下去质子化反应生成异氰酸酯的动力学研究为这一途径提供了直接的证据。

Giannoccaro 等以 $\text{Rh}^{3+} - \text{TiP}$ 为催化剂,提出了以 Rh^{3+} 的氨基甲酰配合物为活性物种的氧化羧化反应机理(图 3)^[28]。在该机理中,活性物种形成后和分子 I_2 反应形成碘甲酰物种 $\text{I}(\text{CONHPh})$,后者和苯胺反应生成二苯脲。

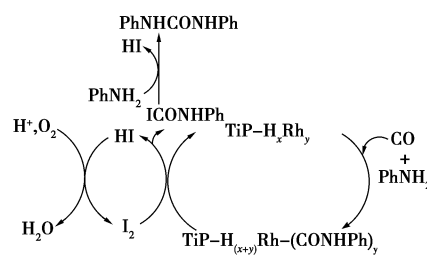


图 3 $\text{Rh}^{3+} - \text{TiP}$ 催化剂上苯胺氧化羧化可能反应机理

以非金属 Se、S 等为催化剂时,氧化羧化具有不同的机理,如在研究 $\text{SeO}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$ 复合催化剂催化胺的氧化羧化时, Kim 等提出了下列机理(图 4)^[29]。

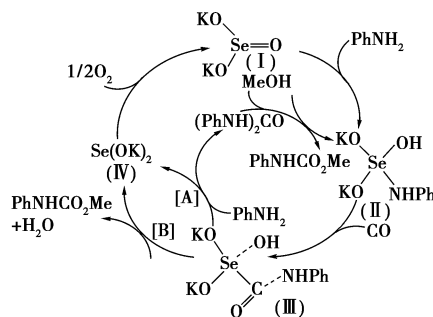


图 4 $\text{SeO}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$ 催化剂上苯胺氧化羧化可能反应机理

在这一机理中, SeO_2 和 K_2CO_3 在反应媒介中发生置换反应,生成 K_2SeO_3 (I), 为实际活性物种,催化循环以 (I) 为起点。第一步,底物氨基和 (I) 亲核加成形成氨基配合物 (II), (II) 接受 CO 插入形成中间体 (III)。第二步, (III) 可按 2 种途径(A)和(B)形成氨基甲酸酯。(A)是中间体 (III) 和苯胺作用,先生成二苯脲,二苯脲醇解生成氨基甲酸酯; (B)是中间体 (III) 直接接受甲醇的进攻分解生成氨基甲酸酯和水。中间体分解的产物(IV)被分子氧氧化再生成活性物种 (I)。

而有关 $\text{Co}(\text{salen})$ 催化胺氧化羧化的机理一般认为存在平面和非平面 salen 配体和 $\text{Co}(\text{III})$ 氨基配合物的平衡,经 CO 插入形成 2 种不同氨基甲酰化

合物的混合体(图5)。平面型氨基甲酰物种,其中氨基甲酰基和氨基配体成反式配位,有利于异氰酸酯或氨基甲酸酯的形成;而对于非平面型氨基甲酰物种,其中氨基甲酰基和氨基配体成顺式配位,则将促进脬的形成^[30]。

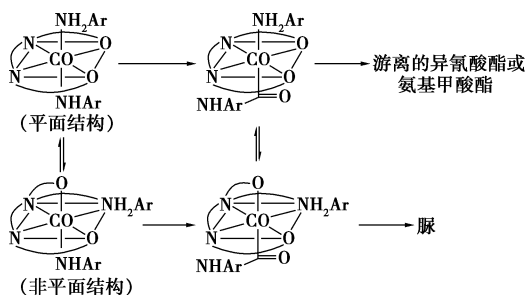


图5 Co-salen 催化剂上胺氧化羰基机理

总之,在胺氧化羰基形成脬或氨基甲酸酯的机理研究上,比较公认的都是涉及到氨基甲酰物种的生成,但在产物的生成途径上仍存在不同观点。

2.2 还原羰基机理

以Ⅷ族过渡金属为主要催化剂的硝基化合物还原羰基机理的研究,经过了几十年的深入发展,已经形成了较为成熟的理论。

2.2.1 硝基化合物底物活化的一般模型

直至最近,有关硝基化合物底物的活化仍不能完全经实验证实。一般认为,硝基的活化是由底物和配合物催化剂的配位球外电子传递实现的,而这一过程先于速控步^[31]。

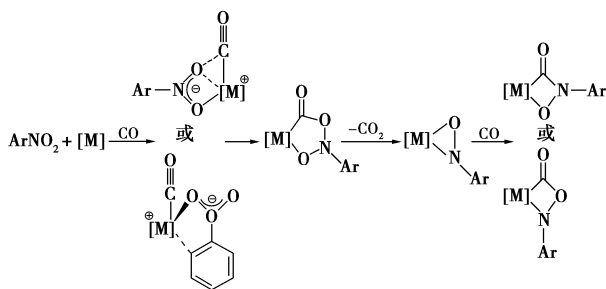


图6 一个常用的亚硝酰芳香配合物形成模型

2.2.2 助催化剂的作用

以Ⅷ过渡金属化合物为催化剂时,常需要助催化剂,但助催化剂是如何起促进作用的一直有待研究。大多数体系都加入 Lewis 酸或 B 酸作为助催化剂,随催化体系的不同,有关助催化剂的助催化作用存在以下不同的解释:①通过和硝基氧原子作用降低硝基活化步骤的活化能,促进硝基活化;②通过配位影响金属环状活性中间体的进化;③促进催化剂循环过程产生的非活性还原物种氧化,完成催化循

环;④有利于 CO 插入;⑤减少副反应,如对于 Pd 催化剂,采用 B 酸助催化时,其另一个作用是抑制醇的竞争性羰基化形成草酸酯反应。质子的存在不利于生成 Pd(II) 双烷氧羰基配合物中间体,从而不利于草酸酯的形成,这一点已被实验所证实^[32]。

2.2.3 醇的作用

越来越多的实验事实证明,醇不仅能“捕集”生成的异氰酸酯,还影响催化剂的活性,甚至参与活性物种的形成。

Gladfelter 和 Cenini 发表了一系列文章,对 Rh 和 Ru 催化剂的还原羰基机理进行了详细研究^[33-34]。在以 Ru(dppe)(CO)₂ 为催化剂的机理研究中, Gladfelter 指出第一步是硝基芳香化合物经单电子转移转变成 Ru(dppe)(CO)₂(η²-NOAr), 再经 CO 插入形成四元芳香亚硝基羰基环状配合物 Ru(dppe)(CO)₂[C(O)N(Ar)O], 该配合物可和醇定量反应产生双甲氧羰基配合物 Ru(dppe)(CO)₂[C(O)OMe]₂ 和芳胺, 这两者和 Ru(dppe)(CO)₂[C(O)OMe]-[C(O)NHAr] 存在平衡。Ru(dppe)(CO)₂[C(O)OMe]-[C(O)NHAr] 经分子内消除生成芳香异氰酸酯, 芳香异氰酸酯一经产生迅速和芳胺反应生成对称芳烃取代脬, 脬和醇反应生成氨基甲酸酯。Gladfelter 还分离并表征了除 Ru(dppe)(CO)₂[C(O)OMe]-[C(O)NHAr] 外的前几种中间配合物, 为机理提供了强有力的证据。Cenini 以 [(PPh₃)₂N][Rh(CO)₄] 为催化剂的机理研究提出了以下机理(图7)^[35]。

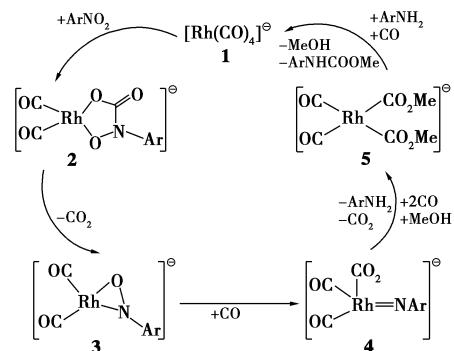


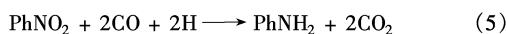
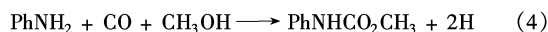
图7 以[(PPh₃)₂N][Rh(CO)₄]为催化剂还原羰基机理

中间体阴离子配合物 2 能被分离并经形成 3 再转变成芳亚胺配合物 4, 配合物 4 再发生类似与 Gladfelter 机理的过程和醇、CO 反应生成双甲氧羰基配合物 5。配合物 5 被芳胺进攻得氨基甲酸酯产物。

2.2.4 有关芳胺中间体作用的讨论

以硝基苯还原羰基为例,催化剂苯胺的助催化

作用可由下式解释:



从式(4)来看,苯胺首先和 CO、CH₃OH 反应生成氨基甲酸酯,释放出 H,PhNO₂ 接受 2 分子 H,转变成苯胺,再循环反应。从总反应式(6)来看,反应前后苯胺的量应该保持不变,但实际反应中,却发现苯胺的量略有增加^[36]。

3 结语

经 20 余年来对催化羰化合成氨基甲酸酯的研究,得到了许多有价值的研究成果,但催化羰化法的研究目前还停留在实验室阶段,尚未见工业化报道。形成的活性催化体系主要集中在贵金属和非金属 S、Se 等,对于贵金属的均相或多相体系,价格昂贵,催化剂流失较为严重,而对于非金属 S、Se 催化体系,则存在用量大、有毒气体挥发污染环境的弊端。以低成本、无污染羰化法替代目前使用的光气法是必然的趋势,今后的研究应以寻找高效、价廉催化体系为方向,重点解决多相催化剂活性流失问题,开展符合工业生产要求的多相催化研究。

参考文献

- [1] Tsuji J. Organopalladium chemistry in the '60s and '70s[J]. *New J Chem*, 2000, 24: 127 - 135.
- [2] Zheng Shuzhan, Peng Xingao, Liu Jianming, *et al.* N-heterocyclic carbene-palladium complex catalyzed oxidative carbonylation of amines to ureas[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2007, 25(8): 1065 - 1068.
- [3] Toochinda P, Chunang S S C. Carbamate synthesis on Pd/C catalysts: Gas-solid versus slurry process[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43: 1192 - 1199.
- [4] Giannocaro P, Nobile C F, Moro G, *et al.* Oxidative carbonylation of aniline catalyzed by Pd(II)-2,2'-bipyridyl complex intercalated in α -zirconium-phosphate[J]. *J Mol Catal*, 1989, 53: 349 - 357.
- [5] Shi F, Deng Y Q, SiMa T L, *et al.* A novel PdCl₂/ZrO₂-SO₄²⁻ catalyst for synthesis of carbamates by oxidative carbonylation of amines[J]. *J Catal*, 2001, 203: 525 - 528.
- [6] Shi F, Peng J J, Deng Y Q. Highly efficient ionic liquid-mediated palladium complex catalyst system for the oxidative carbonylation of amines[J]. *J Catal*, 2003, 219: 372 - 375.
- [7] 万伯顺, 廖世健, 余道容. 高分子负载钯基双金属催化苯胺氧化羰基化反应[J]. *高等学校化学学报*, 1999, 20(6): 963 - 964.
- [8] 石峰, 邓友全, 司马天龙, 等. 有机金催化胺氧化羰基化制氨基甲酸酯[J]. *高等学校化学学报*, 2001, 22: 645 - 647.
- [9] 石峰, 邓友全, 司马天龙, 等. 树脂担载金催化苯胺衍生物氧化羰基化制氨基甲酸酯[J]. *高等学校化学学报*, 2001, 22: 1219 - 1221.
- [10] Franz R A, Applegath F, Morriss F V, *et al.* A new synthesis of ureas: III. The reaction of aromatic amines with carbon monoxide and sulfur[J]. *J Org Chem*, 1961, 26: 3309 - 3312.
- [11] Macho V, Harustiak M. New catalytic system for oxidative carbonylation of aniline[J]. *J Mol Catal*, 1994, 91: L155 - L159.
- [12] Li P, Wang X F, Yuan X H, *et al.* Carbonylation of amines with CO catalyzed by imidazole-2-selone[J]. *催化学报*, 2007, 28(6): 495 - 497.
- [13] Jeon E H, Nguyen M D, Chung C H, *et al.* Polymer-supported methylselenite for the oxidative carbonylation of aniline[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2007, 332: 65 - 69.
- [14] Liu J M, Peng X G, Liu J H, *et al.* Synthesis of 2-oxazolidinones by salen-Co-complex-catalyzed oxidative carbonylation of β -amino alcohols[J]. *Tetrahedron Lett*, 2007, 48: 929 - 932.
- [15] Leung Tak W, Dombek B. Duane xidative carbonylation of amines catalyzed by metallomacrocyclic compounds[J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1992, 3: 205 - 206.
- [16] Chen L J, Bao J, Mei F M, *et al.* Oxidative carbonylation of aniline to N, N'-diphenyl urea catalyzed by Cobalt(II)-Schiff base complexes/pyridine catalytic system[J]. *Catal Commun*, 2008, 9: 658 - 663.
- [17] Li G X, Chen L J, Bao J, *et al.* A recoverable catalyst Co(salen) in zeolite Y for the synthesis of methyl N-phenylcarbamate by oxidative carbonylation of aniline[J]. *Applied Catal A: Gen*, 2008, 346: 134 - 139.
- [18] Chen L J, Mei F M, Li G X. Co(II) Schiff base complexes immobilized on silica by sol-gel method as heterogeneous catalysts for oxidative carbonylation of aniline to methyl N-phenyl carbamate[J]. *Catal Commun*, 2009, 10: 981.
- [19] Ugo R, Psaro R, Pizzotti M, *et al.* Catalysis by palladium salts: XIII. The reductive carbonylation of nitroaromatic compounds to isocyanates with Pd^{II} and Pd⁰ complexes as homogeneous catalysts[J]. *J Organomet Chem*, 1991, 417: 211 - 233.
- [20] Wehnan P, Borst L, Kamer P C J, *et al.* Influence of an aromatic carboxylic acid as cocatalyst in the palladium-catalyzed reductive carbonylation of aromatic nitro compounds[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1996, 112: 23 - 36.
- [21] Lee C W, Lee S M, Oh J S, *et al.* A highly active palladium complex catalyst in the synthesis of N, N'-diphenylurea from nitrobenzene, aniline and carbon monoxide[J]. *Catal Lett*, 1993, 19: 217 - 222.
- [22] Lee C W, Lee J S, Lee S M, *et al.* Palladium-catalyzed N, N'-diphenylurea synthesis from nitrobenzene, aniline, and carbon monoxide: Part 4. Ligand effects[J]. *J Mol Catal*, 1991, 81: 17 - 25.
- [23] Kim K D, Lee S M, Cho N S, *et al.* Palladium-catalyzed N, N'-diphenylurea synthesis from nitrobenzene, aniline, and carbon monoxide: Part 3. Evidence of carbamoyl intermediate[J]. *J Mol Catal*, 1992, 75: L1 - L6.
- [24] 梅付名, 梅慧, 李光兴. Co(II)(salen)催化选择氧化还原羰基化合成 N, N'-二苯脲[J]. *现代化工*, 2006, 26: 35 - 39.
- [25] Sundermeyer J, Mei F M. Synthesis of Carbamates: DE, 10 2005 026 500 A1[P]. 2007 - 03 - 27.
- [26] Hiwatari K, Kayaki Y, Okita K, *et al.* Selective oxidative carbonylation of amines to oxamides and ureas catalyzed by palladium complex[J]. *Bull Chem Soc Japan*, 2004, 77: 2237 - 2250.

地满足熔盐在能源领域的应用。

表 1 几种硝酸熔盐的物理化学性能^[2-3]

性质及组成	NaNO ₃	KNO ₃	60% NaNO ₃ - 40% KNO ₃ (Solar Salt)	53% KNO ₃ - 40% NaNO ₂ - 7% NaNO ₃ (HTS)
熔点/℃	307	337	220	142
上限温度/℃	650	600	600	535
表面张力/Mn·m ⁻¹	114.5	106.7	109.2	112.02
密度/kg·m ⁻³	1820	1827	1837	1791
黏度/10 ⁻³ Pa·s	1.91	2.11	1.776	1.87
电导率/Ω·cm ⁻¹	1.366	0.805	—	—
导热系数/W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	0.581	0.48	0.519	0.387
热容/J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	1819	1340	1495	1550
熔化热/kJ·kg ⁻¹	181.93	99.64	161	80

注:表 1 中物性为硝酸熔盐在 400℃ 时的物理化学性能,组成以质量分数计。

2 应用

自从 19 世纪人类首次利用熔融盐制取金属及合金以来,熔融盐的研究和应用发展很快:由高温熔盐进展到常温熔盐,甚至到低温电解质;由无机化合物熔盐发展到有机和无机混合盐;由无水熔盐扩展到含水熔盐。无机化合物熔盐在凝固过程中能释放很大的相变潜热,在储能系统中比水、沙石等有更大的储热能量^[4]。硝酸熔盐作为一种无机化合物熔盐,以其电导率低、黏度小、导热性能好、腐蚀性弱、蒸汽压低、使用温度范围广和价格便宜等优点受到人们的重视,在熔盐蓄热传热、反应介质、熔盐电解

液、废热利用和金属及合金制造、高温燃料电池等方面得到广泛的应用。

2.1 一般工业应用

硝酸熔盐在一般工业中的应用已经多年,技术也比较成熟。早期硝酸熔盐主要作为传热蓄热介质在化学和石油化工行业得到广泛的应用。相比其他熔盐而言,在这些工业应用中使用较多的是 KNO₃-NaNO₂-NaNO₃ 熔盐体系,简称 HTS。

HTS 熔盐通常应用在循环系统或者槽型的非循环系统中^[5],如图 1 至图 4 所示。图 1 所示的是熔盐预热系统,其主要目的就是把熔盐先进行预热处理。熔盐被蒸汽盘管慢慢加热到尽可能高的温度;再开启外部加热器,保持较低负载,熔盐通过熔盐泵强制对流通流通过外部加热器;熔盐管道旁路阀门打开,以保证熔盐能直接回到熔盐罐。同时,其他管道和相关的用户系统用蒸汽保温加热器预热,当熔盐温度达到所需温度时,旁路阀门关闭,熔盐通过整个循环回路循环流动。图 2 所示的是熔盐水稀释循环系统,其主要目的是在熔盐中加入水分可以降低熔盐的凝固点,熔盐的凝固点通过含水量来控制,以减少熔盐保温时所需的能耗。它与图 1 所示的预热系统操作相似,不同之处是图 2 中多了一套熔盐加湿和除湿系统。图 3 所示的是熔盐冷却系统,其主要目的是用来冷却工业中各种放热反应。图 4 所示的是熔盐非循环系统。在非循环系统中,传热流体是对流流动通过放在熔盐中的盘管,而不是熔盐循环到用户系统。这个系统非常紧凑,避免昂贵熔盐泵的使用。同时,由燃油管道加热器提供热源,通过自然对流与传热流体进行热量交换。其主要有以下应用^[6]。

(上接第 16 页)

- [27] Pri-Bar I, Alper H. Oxidative coupling of amines and carbon monoxide catalyzed by palladium complexes. Mono- and double carbonylation reactions promoted by iodine compounds[J]. Can J Chem-Rev Can Chim, 1990, 68: 1544 - 1547.
- [28] Giannoccaro P, De Giglio E, Gargano M, et al. Rh³⁺ and Rh³⁺-diamine complexes intercalated in γ -titanium hydrogen phosphate. Synthesis, characterisation and catalytic activity towards aniline oxidative carbonylation processes[J]. J Mol Catal A: Chem, 2000, 157: 131 - 141.
- [29] Kim H S, Kim Y J, Lee H, et al. Oxidative carbonylation of aromatic amines by selenium compounds[J]. J Catal, 1999, 184: 526 - 534.
- [30] Bassoli A, Rindone B, Tollari S. Acyclic and cyclic urea formation via the cobalt-catalysed oxidative carbonylation of aromatic primary amines [J]. J Mol Catal, 1990, 60: 41 - 48.
- [31] Berman R S, Kochi J K. Kinetics and mechanism of oxygen atom transfer

from nitro compounds mediated by nickel(0) complexes [J]. Inorg Chem, 1980, 19: 248 - 254.

- [32] Angelici R J. Carbamoyl and alkoxy carbonyl complexes of transition metals [J]. Acc Chem Res, 1972, 5: 335 - 341.
- [33] Skoog S J, Campbell J P, Gladfelter W L. Metal formates via oxidation of metal carbonyl hydrides [J]. Organometallics, 1994, 13: 413 - 414.
- [34] Sherlock S J, Boyd D C, Moasser B, et al. Homogeneous catalytic carbonylation of nitroaromatics: 4. Preparation and characterization of ruthenium radical cations [J]. Inorg Chem, 1991, 30: 3626 - 3632.
- [35] Ragaini F, Ceni S, Fumagalli A, et al. [Rh(CO)₄]⁻, [Rh₅(CO)₁₅]⁻, and bimetallic clusters as catalysts for the carbonylation of nitrobenzene to methyl phenylcarbamate [J]. J Organomet Chem, 1992, 428: 401 - 408.
- [36] Catalytica Associates (Mountain View, CA), Haldor Topsoe A/S (Copenhagen, DK). Preparation of carbamate esters: US, 4603216 [P]. 1986 - 07 - 29. ■