

四丁基脬的合成及其在蒽醌法过氧化氢生产中的应用

于剑昆¹, 韩向东²

(1. 黎明化工研究院, 河南洛阳 471000; 2. 洛阳市环境监测站, 河南洛阳 471000)

摘要:介绍了四丁基脬(TBU)的性质、合成工艺和一般应用, 指出当前国内外的研究重点是开发不用光气等剧毒化学品的新型合成工艺。在蒽醌法工作液中用TBU部分或全部取代磷酸三辛酯(TOP), 可增加蒽醌和蒽醌在工作液中的溶解度及过氧化氢的分配系数, 进而提高氢化效率和过氧化氢在工作液中的浓度, 这有利于提高过氧化氢装置产能和降低操作费用。此外, 给出了几个国内外TBU在蒽醌法中的应用实例。

关键词:四丁基脬; 过氧化氢; 蒽醌法; 工作液; 合成; 应用

中图分类号: TQ123.6; TQ413.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2191(2011)06-0031-09

1 四丁基脬的性质和应用

四丁基脬(TBU)的分子式为 $C_{17}H_{36}N_2O$, 相对分子质量284.5。TBU在常温和常压下是一种无色至淡黄色、无味的液体, 熔点 $<-50^{\circ}C$, 沸点 $310\sim 315^{\circ}C$, $20^{\circ}C$ 时密度为 0.87 g/cm^3 、蒸气压为 10 Pa 、闪点 $140^{\circ}C$, 自动点火温度 $205^{\circ}C$ 。TBU几乎不溶于水, $20^{\circ}C$ 时在正辛醇和水中的分配系数为5.3。TBU无毒, 大鼠口服 LD_{50} 为 17 g/kg , 对人的眼睛、皮肤和呼吸系统有一定的刺激作用。

TBU是一种用途很广的有机合成中间体, 可用于制备农药、医药、染料、塑料用增塑剂和稳定剂、光气化反应的催化剂和溶剂及润滑油等; 还可代替剧毒的磷酸酰胺用于制备氨基塑料的添加剂, 最重要的用途是在蒽醌法合成过氧化氢工艺中代替磷酸三辛酯(TOP)用作工作液的溶剂。

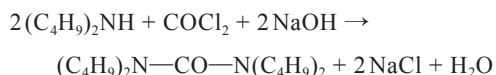
2 TBU的合成方法

TBU的生产方法有多种, 多数是以光气等羰基化试剂与相应的胺(二丁胺)反应。由于现在广泛使用的羰基化试剂如光气和硫酸二甲酯等都是高污染的剧毒化学品, 因此其替代品的研究开发一直备受关注^[1]。

2.1 以光气为原料的工艺

光气($COCl_2$)是一种重要的酰基化试剂, 广泛用于制备异氰酸酯、碳酸酯和氨基甲酸酯等重要精细化学品。通过二丁胺与光气在碱存在下反应制备TBU, 是目前使用最广泛的方法, 反应式如

下:



W. A. Skinner等^[2]在研究驱蚊剂时合成了TBU, 用苯作溶剂, 使二丁胺、光气和 K_2CO_3 于 $35^{\circ}C$ 下反应, 经元素分析知产物为TBU。

H. Jochem等^[3]认为, 传统间歇光气化法合成TBU的工艺存在劳动强度大、反应器时空收率低和工艺成本高等缺点。他们介绍了一种连续光气化生产TBU的工艺, 使用2个串联的搅拌箱式反应器, 使原料连续均衡地引入反应器, 通过调节原料混合比, 控制反应温度和pH值, 以及使用合适的有机溶剂等手段, 在反应器中形成一个2相混合物; 最后使产品混合物经相分离、洗涤和蒸馏得到纯的TBU。该法可有效提高反应器的时空收率。

光气法的优点是工艺简单、原料易得; 但它也存在光气剧毒、储存和运输困难、对设备要求高和“三废”量大等缺点。

2.2 以双光气为原料的工艺

双光气常温下为一种无色透明的液体, 其化学名称为氯甲酸三氯甲酯(TCF), 与多数有机溶剂互溶, 可代替光气在有机合成中使用^[4]。用它合成TBU时, TCF首先分解为2分子 $COCl_2$, 然后再与二丁胺反应。

该方法的缺点是双光气极易挥发、毒性也较强、操作中较难控制。

收稿日期: 2011-05-26

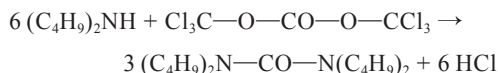
作者简介: 于剑昆(1970-), 男, 高级工程师, 主要从事化工信息采集和编辑工作。

电子信箱: yujiankun@yahoo.com.cn

2.3 以三光气为原料的工艺

三光气又称固体光气, 化学名称为双(三氯甲基)碳酸酯(BTC), 外观为白色结晶固体, 有类似光气的气味, 可溶于多种有机溶剂。三光气可与多种有机物发生反应, 广泛用于高分子材料、医药、农药、香料和染料等领域^[5]。

使三光气和二丁胺在芳烃或卤代烃溶剂中加热回流, $n(\text{二丁胺}):n(\text{BTC})=(5\sim 8):1$, 产品收率>90%, 纯度(质量分数)>99%^[6]。反应式如下:

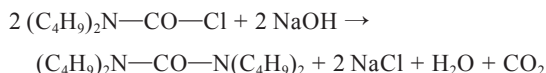


浙江工业大学在专利[7]中介绍了一种使二正丁基胺与三光气反应来联产TBU和二正丁基胺盐酸盐的工艺。该工艺提高了原料的利用率, 减轻了HCl处理成本和环境负荷。

该法与光气法相比具有原料基本无毒、生产安全可靠、基本无“三废”、生产成本低、产物收率和纯度高等优点。

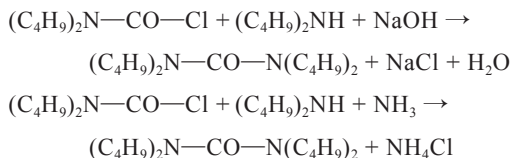
2.4 以氨基甲酰氯为原料的工艺

S. S. Charles^[8]报道了一种在碱水溶液中使 N,N -二丁基氨基甲酰氯加热回流来制备TBU的方法, 用NaOH作碱时, 反应式如下:



原料 N,N -二丁基氨基甲酰氯是通过使等分子的二丁胺与光气反应得到的, 碱与副产的HCl反应, 从而促进水解反应的进行。

S. Tibor^[9]报道了一种在无机碱存在下使 N,N -二丁基氨基甲酰氯与二丁胺反应来制备TBU的方法, 反应在 $-20\sim 20^\circ\text{C}$ 下进行, 用NaOH和 NH_3 作碱时的反应式如下:

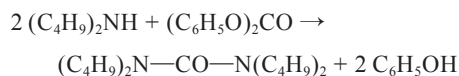


这类方法的优点是工艺简单、不需要特殊的反应设备; 当用 NH_3 作反应物时, 反应热易于控制, 无需蒸馏脱水, 可得到较纯的TBU。

2.5 以碳酸二苯酯为原料的工艺

该法是使二丁胺与碳酸二苯酯在高压釜中于

2.0 MPa和 200°C 下反应生成TBU, 反应完成后加碱并用乙醚萃取, 最后减压蒸馏得到TBU^[10]。反应式如下:



该法的缺点是反应过程中温度和压力较高, 反应时间长。

2.6 以乙酰基乙酰苯胺为原料的工艺

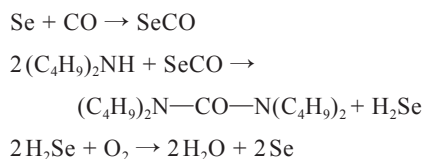
B. Franca等^[11]报道了一种用酸活化的非均相催化剂使脂肪胺与乙酰基乙酰苯胺反应来制备 N,N' -二烷基脲类化合物的方法, 其中原料乙酰基乙酰苯胺是通过苯胺与乙酰基乙酸乙酯反应得到的, 非均相催化剂可用HSZ-360沸石, 使用前经酸活化。该法具有工艺简单、安全、不使用有机溶剂和剧毒化学品、催化剂易于回收并可反复使用等优点。

研究发现, 当脂肪族伯胺与乙酰基乙酰苯胺反应时均能获得良好的产品收率及选择性; 但用于仲胺(如二丁胺)时, 在生成对称的四取代脲的同时, 生成了近似等量的三取代脲副产物。这种现象可能与仲胺的位阻效应有关, 因此还需要进一步选择催化剂以提高产物的选择性。

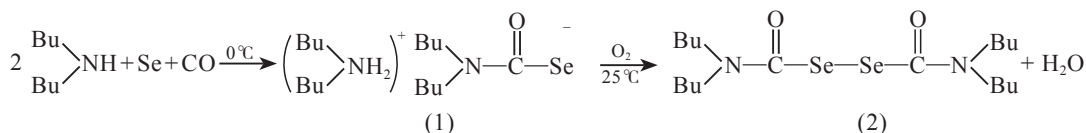
2.7 以CO为原料的工艺

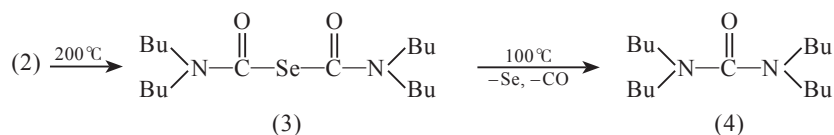
2.7.1 在Se存在下的氧化羰基化反应

T. Shigeru等^[12]报道了一种在Se存在下使胺类化合物与CO和 O_2 反应来制备相应的烷基脲类化合物的方法。Se优选无定形态产品, CO优选过量30%~50%, 反应在水、醇、酮、醚、烃等惰性溶剂中于常温和常压下进行, 合成TBU时的机理如下:



K. Kiyoshi等^[13]采用另一种方式进行反应, 它是在常温和常压下用四氢呋喃(THF)作溶剂使二丁胺与CO和Se反应, 随后在 0°C 下用 O_2 氧化生成双(N,N -二丁基氨基甲酰基)二硒; 再使该中间体热解得到双(N,N -二丁基氨基甲酰基)硒和TBU。其反应历程如下:





该反应中中间体(2)基于Se的收率为98%，中间体(3)的收率为43%，产品(4)的收率为85%。

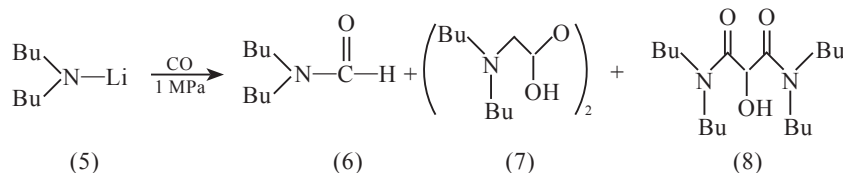
该法优点在于：①用非金属Se代替过渡金属或贵金属作催化剂；②用CO代替光气，充分利用资源，原子经济性好；③反应条件温和，催化活性高，反应选择性好；④反应兼具均相反应和多相反应的优点；⑤反应后催化剂与反应产物易于分离，且回收的催化剂可循环使用；⑥工艺操作简便，一步法即可得到目的产物。但该方法中

也存在因位阻效应导致用仲胺作原料时产物收率及选择性不及伯胺高的问题。

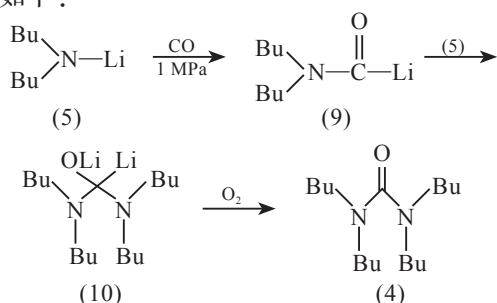
2.7.2 二丁胺锂氧化羰基化法

该法用THF作溶剂、二丁胺作助溶剂，在 -78°C 下使二丁胺锂与CO反应， $n(\text{Bu}_2\text{NH}) : n(\text{Bu}_2\text{NLi}) = 4 : 5$ ，所得产物(6)、(7)和(8)的收率分别为54%、43%和3%，按此比例制备TBU的收率为45%~69%。

反应式如下^[14]：



作为原料的二丁胺锂是通过在冰盐浴中使 Bu_2NH 与 BuLi 反应得到的。曾有人认为该反应的机理如下：



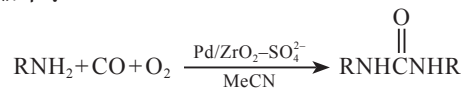
但上述作者认为，反应中间体是化合物(6)，而不是(9)。但化合物(9)与1 mol(5)加成可得到中间体(10)，它经 O_2 处理可高收率得到TBU。事实上(10)是由(5)和(6)反应得到的。

在实际反应中，在一个预先充分干燥和脱空气的烧瓶中加入7~8 mL $\text{Bu}_2\text{NH}/\text{Bu}_2\text{NLi}$ 的THF溶液， $n(\text{Bu}_2\text{NH}) : n(\text{Bu}_2\text{NLi}) = 4 : 5$ 。在 0°C 、0.1 MPa下通CO 15 min，然后通入干燥的 O_2 ，加蒸馏水1~2 mL，排出剩余的CO，再加入10 mL THF和500 mg NaHCO_3 ，结束反应。用5倍体积乙醚稀释有机相，然后依次用质量分数10%的HCl、饱和 NaHCO_3 水溶液和蒸馏水洗涤，然后干燥，减压蒸发溶剂得到纯TBU。

该法的优点是反应时间短、产物收率高，唯一局限在于只有用 $\text{p}K_a < 3.5$ 的溶剂才能高收率地合成TBU。

2.7.3 用非均相催化剂催化的氧化羰基化反应

石峰等人^[15]研究了用硫酸盐改性 ZrO_2 承载Pd催化剂催化胺氧化羰基化反应的工艺，发现该法对于合成对称脂肪族二烷基脒有优异的特性，反应式如下：



研究表明： Pd 和 $\text{ZrO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ 之间有增效作用，可明显增加催化剂的活性。所得产物二烷基脒不溶于溶剂乙腈，与催化剂一起过滤分离并干燥。由于催化剂粒径远小于固体产物，且二者间不黏结，因此通过筛分可容易地分离，分离效率>79%。

氧化羰基化在 135°C 、4.0 MPa总压下进行，对于伯胺有极高的转化率和二烷基脒选择性。但用二丁胺等仲胺作原料时，原料转化率仅80%，TBU等目的产物的选择性仅37%，主要副产物为相应仲胺的甲酰胺。该结果表明，催化剂的活性受到反应物空间位阻的影响，因此反应条件有待进一步优化。

他们还报道了一种用离子交换树脂作载体的Au催化剂来催化胺氧化羰基化反应的工艺^[16]。催化剂BET比表面积为 $1.46\text{ m}^2/\text{g}$ ，孔半径6.01 nm，结合能84.4 eV，表面原子分数0.81%，Au质量分数0.51%，反应温度 175°C ， $p(\text{CO}) : p(\text{O}_2) = 4.0 : 1.0$ ，此时二丁胺转化率达95%，TBU选择

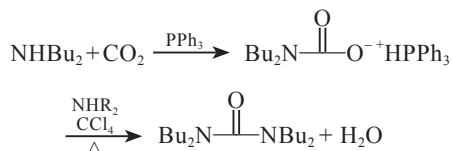
性为50%，主要副产物选择性二丁基甲酰胺为30%、草酰四丁基脲为14%。

该类方法的优点是不使用有机溶剂，清洁环保，催化剂高效且易于分离。其缺点是合成TBU等对称四烷基脲时选择性较低。

2.8 以二氧化碳为原料的工艺

M. Yoshiaki等^[17]研究了用 $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{MeCN})_2$ 作催化剂催化羰基化合成四乙基脲的工艺，但该工艺中发现有一定量的未鉴定的副产物生成。

Tai Chih-cheng等^[18]对上述工艺进行了改进，开发了一步法和二步法：①一步法 在带搅拌的烧瓶中使溶剂THF、二丁胺、Lewis碱(PPh_3)及 CCl_4 混合，在0.1 MPa CO_2 气氛中于60℃下反应24 h。②二步法 在带搅拌的烧瓶中使THF、二丁胺、 PPh_3 在0.1 MPa CO_2 气氛中于室温下搅拌反应1 h，生成二丁基氨基甲酸二丁基铵盐；然后除去多余的 CO_2 ，加入 CCl_4 和二丁胺，于60℃下反应23 h。二步法反应式如下：



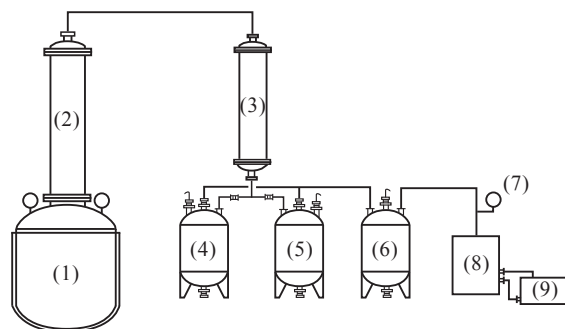
研究发现，二步法所得产品收率更高。还发现Pd催化剂用量对TBU收率无明显影响，且会增加 N,N -二丁基甲酰胺副产物的量，而 PPh_3 的存在可明显改善TBU收率。他们还试验了其他Lewis碱，发现当用二甲基氨基萘(DMAN)时，TBU收率可达99%。此外，还发现在过高的 CO_2 浓度下反应，不能得到TBU，说明反应期间需要相当浓度的游离二丁胺存在。反应需要控制在氨基甲酸盐中间体的分解温度以下(如60℃)进行，用THF作溶剂时产品收率低于二甲基亚砷(DMSO)和甲苯。该法的优点是不用毒性高的光气或CO作原料、反应条件温和、产品收率高。

2.9 TBU的精制

潘冬明等在专利[19]中介绍了一种高效蒸馏提纯TBU的工艺，其工艺流程示意图见图1。

所述真空机组由水环式真空泵和罗茨真空泵组成，精馏塔用高效波纹填料塔，具体操作如下：①将TBU粗品加入再沸釜中，加热升温，打开高真空机组的前级泵水环泵，开冷凝器冷却水，开粗馏分接收罐进料阀，进行低沸物蒸馏。随着低沸物不断馏出，蒸馏温度逐步升高，真空度逐步升高；②真空度 >0.09 MPa时，粗馏分完全脱尽。切换出料阀至精馏分接收罐，开启高真

空机组的二级罗茨泵，进行高真度条件下蒸馏。



1 再沸釜；2 精馏塔；3 冷凝器；4 粗馏分接收罐；
5 精馏分接收罐；6 缓冲罐；7 电接点真空表；
8 高真空机组；9 循环水回收罐。

图1 TBU蒸馏提纯装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of TBU distillation-purification equipment

该工艺的优点是，操作简单安全，高真空度能明显降低蒸馏温度、缩短蒸馏时间，有效提高蒸馏效率和TBU质量；同时可减少高真空机组的磨损和产品磨耗，防止环境污染。

3 TBU在蒽醌法生产过氧化氢中的应用研究

目前国内外生产过氧化氢多采用蒽醌法，其基本工艺为：使载体烷基蒽醌及其相应的四氢衍生物溶解在适当溶剂中制成工作液，然后在催化剂存在下氢化，使工作液中的蒽醌及四氢蒽醌转化为相应的蒽氢醌；后者经空气(或 O_2)氧化得到过氧化氢，同时蒽氢醌还原为相应的蒽醌。用纯水萃取工作液中的过氧化氢，得到过氧化氢的水溶液，萃取液经处理后循环回氢化工序。

目前采用的烷基蒽醌主要是2-乙基蒽醌(EAQ)，溶剂通常包括蒽醌用溶剂和蒽氢醌用溶剂，前者多采用 $\text{C}_9 \sim \text{C}_{11}$ 重芳烃(Ar)，后者目前多采用TOP。由于EAQ在该混合溶剂中的溶解度不大，从而限制了工作液中过氧化氢的最高浓度，增加了溶剂循环量和工艺的成本。采用2-戊基蒽醌(AAQ)或2-叔丁基蒽醌(TBAQ)代替EAQ是一种改进方向，它们在上述溶剂中的溶解度较EAQ高；此外，改变溶剂组成也是一种发展方向。目前国外多采用TBU^[20]或醋酸甲基环己酯(MCA)^[21]部分或全部代替TOP，取得了较好的效果。

3.1 溶剂物理性质比较

溶剂的密度、黏度、表面张力等性质对蒽醌法过氧化氢生产过程有较大影响，TBU和TOP的物理性质见表1^[20]。

通常情况下，溶剂密度小，可在增加蒽醌浓度的同时不明显增加溶液的密度，从而使相同氢

表1 TBU与TOP物理性质比较

Tab.1 Comparison of physical properties between TBU and TOP

溶剂	25℃下的密度/(g·cm ⁻³)	25℃下黏度/(mPa·s)	25℃下的表面张力/(10 ⁻³ N·m ⁻¹)	沸点/℃
TBU	0.873~0.878	10.1	19.5	130(133 Pa)
TOP	0.924 ± 0.003	15.3	18.0	216(533 Pa)

化效率下的蒽醌转化率降低,有利于减少有效蒽醌的降解。溶液黏度减小,可减少溶液的流动阻力。溶液的表面张力大,有利于工作液的液滴聚结及有机相与水相的分层,对萃取工艺有利。从表1可见,TBU的综合性质优于TOP。

3.2 溶剂对蒽醌及蒽氢醌溶解度的影响

刘春雪等^[22]在303.15~323.15 K范围内测定了EAQ和AAQ在三甲基苯(TMB)/TBU、TMB/MCA及TMB/TOP二元溶剂中的溶解度,结果表明:AAQ和EAQ在TMB/TBU和TMB/MCA体系中的溶解度均高于在TMB/TOP中的溶解度,AAQ在3种溶剂体系中的溶解度高于EAQ在相应溶剂体系中的溶解度。同时还用溶解度模型($\lambda-h$ 方程)进行了数学关联,取得了令人满意的结果。

过氧化氢装置的生产能力与循环工作液中蒽氢醌浓度(即氢化效率)呈正比,提高蒽氢醌在工作液中的溶解度,可避免高氢化度下蒽氢醌析出,提高产品过氧化氢的浓度,还可减少溶剂循环量和操作费用。陈四海等^[20]测定了蒽氢醌在不同比例的混合溶剂中的溶解度,结果表明,在相同体积比条件下,蒽氢醌在TBU体系中的溶解度比在TOP体系中提高了近20%。

3.3 溶剂对分配系数的影响

分配系数大,可减少萃取剂用量和降低萃余相中过氧化氢含量,提高过氧化氢收率,还可降低萃取塔高度,减少设备费用。影响分配系数最重要的因素是工作液中溶剂的配比,陈四海等人的结论是:使用相同比例的混合溶剂时,用TBU溶剂的体系的分配系数比用TOP溶剂的体系高10%~13%;降低TBU和TOP的用量,分配系数显著增加,且TBU体系的增幅大于TOP体系。

寇志豪等^[23]研究发现,随工作液中过氧化氢浓度增加,所有体系的分配系数均降低,而Ar/TBU体系的降幅大于Ar/TOP体系;当过氧化氢浓度相同时,相同条件下含TBU工作液的分配系数大。此外,还发现Ar/TBU工作液的分配系数随温度升高而减小,Ar/TOP工作液的分配系数随温度升高而增大。洪焱根等^[24]认为,采用含TBU的工作液,并在萃取塔筛板下增设对过氧化氢稳定的工作液聚凝板,可进一步提高过氧化氢的分配系数,强化萃取过程,提高萃取液中过氧化氢浓度,减少过氧化氢损失。

3.4 溶剂对催化氢化反应的影响

蒽醌的氢化反应是一个伴有传质的过程,溶剂变化必然会影响传质,进而影响氢化反应的深度。溶剂对氢化反应的影响见表2^[23]。从表2可见,在溶剂配比相同时,含TBU工作液的氢化效率较含TOP的高,因而可提高过氧化氢的产能。

表2 溶剂对氢化反应的影响

Tab.2 Effects of solvent on hydrogenation reaction

工作液组成	氢化效率/(g·L ⁻¹)
$V(\text{Ar}):V(\text{TBU})=65:35$	9.95
$V(\text{Ar}):V(\text{TOP})=65:35$	9.32

在全流程模试装置上研究了溶剂对氢化效率的影响,结果表明,用含TBU的工作液可明显提高氢化效率(见表3)。

表3 溶剂组成对氢化效率的影响

Tab.3 Effects of solvent composition on hydrogenation efficiency

溶剂体系	运转时间/h	氢化效率/(g·L ⁻¹)
Ar/TBU	283	8.4
Ar/TOP	300	7.0
Ar/TBU/TOP	320	7.8

注:工作液中有效蒽醌质量浓度为120 g/L。

3.5 溶剂对萃取过程的影响

在上述全流程模试装置上研究了溶剂对萃取效果的影响,发现采用Ar/TOP/TBU工作液可使萃取液中过氧化氢质量浓度提高14%,这对于萃取操作是有利的(见表4)。

表4 溶剂组成对萃取工艺的影响

Tab.4 Effects of solvent composition on extraction process

溶剂组成	累计时间/h	氢化效率/(g·L ⁻¹)	过氧化氢质量浓度/(g·L ⁻¹)	
			萃取液	萃余液
$V(\text{Ar}):V(\text{TOP}):V(\text{TBU})=78:11:11$	24	5.5~6.3	410.5	0.25
$V(\text{Ar}):V(\text{TOP})=78:22$	24	5.8~6.0	348.5	0.30

注:工作液中有效蒽醌质量浓度为120 g/L。

4 TBU在国内外蒽醌法生产过氧化氢工艺中的应用实例

4.1 国内应用实例

4.1.1 黎明化工研究院的工艺

黎明化工研究院在专利[25]中介绍了一种用TBU部分代替TOP的新型工作液,可有效提高

过氧化氢的浓度及产能。在具体实例中,氢化催化剂用该院自制的APC-Q-1型球形Pd催化剂,填充量1.05 kg,工作液中EAQ质量浓度为120 g/L,工作液流量25~30 L/h,氢化温度35~75℃,氢化压力0.10~0.35 MPa,萃余液中过氧化氢质量浓度<0.25 g/L,其他结果见表5。

表5 不同溶剂的使用性能对比

Tab.5 Comparison for operation performance of different solvents

溶剂组成	生产能力平均值/(kg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	产品浓度平均值/(g·L ⁻¹)	产品浓度最高值/(g·L ⁻¹)
$V(\text{Ar}):V(\text{TOP}):V(\text{TBU})=75:20:5$	1 450	361	372
$V(\text{Ar}):V(\text{TOP}):V(\text{TBU})=75:10:15$	1 550	379	392
$V(\text{Ar}):V(\text{TOP}):V(\text{TBU})=75:5:20$	1 680	393	405
$V(\text{Ar}):V(\text{TOP})=75:25$	1 350	333	340

4.1.2 巴陵石化公司的工艺

巴陵石化公司在专利[26]中介绍了一种用TBU完全取代TOP的新型工作液。

在具体实例中,用 $\Phi 30 \times H 350$ 的管式固定床氢化反应器,在反应器下部设有多孔板,用以支撑催化剂和气体分布。多孔板下部和反应管上部之间有液体循环管,通过外夹套中恒温水控温。工作液组成为 $m(\text{TBU}):m(\text{Ar}):m(\text{EAQ}):m(\text{H}_4\text{EAQ})=22:64:6.5:7.5$,向反应管中依次加入玻璃珠、催化剂、工作液,催化剂填充量20 g,工作液量200 mL,控温在60℃,从底部通入H₂,流量0.3 L/min,常压下反应。90 min后蒽氢醌析出,从三通阀放出工作液,分析知蒽氢醌质量浓度为92 g/L,氢化效率13.1 g/L。在相同装置及条件下,工作液组成为 $m(\text{TOP}):m(\text{Ar}):m(\text{EAQ}):m(\text{H}_4\text{EAQ})=24:64:5.5:6.5$,通H₂110 min,工作液中蒽氢醌

质量浓度为82.6 g/L,氢化效率11.8 g/L。

4.1.3 福州大学的工艺

福州大学在专利[27]中介绍用TBU部分代替TOP和用TBAQ及H₄TBAQ部分或全部取代EAQ及H₄EAQ的新型工作液。具体实例中,用带搅拌的玻璃管氢化反应器,内部填充40 mL粒径为2.6~3.0 mm、Pd质量分数为0.21%的球形Pd/Al₂O₃催化剂,在常压和65~80℃下用 $V(\text{H}_2):V(\text{N}_2)=3:1$ 的混合气体活化24 h。然后加入240 mL工作液,50℃恒温下以1 L/min连续通入上述含氢混合气,搅拌以确保流过催化剂层的流量约为200 mL/min。定时取样氧化并用纯水萃取,然后用KMnO₄滴定法测过氧化氢含量。用零级反应模型计算反应速率常数,以工作液出现沉淀时的过氧化氢浓度作为极限氢效。实验结果见表6。

此外,他们在另一篇专利中介绍了上述专利

表6 工作液组成对氢化反应的影响

Tab.6 Effects of working solution composition on hydrogenation reaction

工作液	$V(\text{Ar}):V(\text{TOP}):V(\text{TBU})$	总蒽醌质量 浓度/(g·L ⁻¹)	EAQ质量浓 度/(g·L ⁻¹)	H ₄ EAQ质量 浓度/(g·L ⁻¹)	TBAQ质量浓 度/(g·L ⁻¹)	H ₄ TBAQ质量 浓度/(g·L ⁻¹)	反应速率常数/ (10 ⁻² mol·L ⁻¹)	极限氢效/ (g·L ⁻¹)
1	75:7:18	166	149	17			15.03	11.54
2	70:10:20	189			160	29	12.79	14.53
3	75:5:20	200	129		71		11.76	13.58
对比例	75:25:0		120				9.34	7.39

中所用的催化剂^[28],它是一种预先用稀土化合物处理的Pd/Al₂O₃催化剂,据称该催化剂可获得最佳的氢效,并可降低蒽醌的降解。

4.2 国外应用实例

4.2.1 Kvaerner Process Systems公司的工艺

Kvaerner Process Systems公司在专利[29]中介绍了一种新的工作液,其特征是工作液中EAQ

质量浓度为160 g/L,AAQ质量浓度为40 g/L,其余为 $V(\text{Ar}):V(\text{TBU})=70:30$ 的混合溶剂。该工作液在65℃和0.4 MPa下氢化,催化剂用量可降至3~4 g/L。氢化液流出后经串联的多个液体旋风分离器回收催化剂,然后返回氢化反应器。该法在用低浓度AAQ时可获得氢化度为每升工作液含15~18 g H₂O₂。

4.2.2 Akzo Nobel-EKA公司的工艺

Akzo Nobel-EKA 化学品公司在专利[30]中介绍了一种新型工作液,其中蒽醌溶剂由1,2,3,5-四甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯和传统芳烃组成,蒽氢醌溶剂用TBU。该工作液可显著增加H₄EAQ的溶解度和降低工作液的密度,因而有利于增加过氧化氢的产能。

在具体实例中,20℃下测定的H₄EAQ在传统Ar(ShellSol™ AB)中的溶解度为115 g/L,而在质量组成为69% 1,2,3,5-四甲基苯、22% 1,2,4,5-四甲基苯和9% C₁₀芳烃的混合溶剂中的溶解度为180 g/L。还发现,当工作液中1,2,3,5-四甲基苯的质量分数从5%提升至15%,TBU质量分数从22%提升至25%,此时工作液中总有效蒽醌含量可提高22%,过氧化氢极限浓度可提高25%。

他们还发现^[31],控制工作液中 $n(\text{四氢蒽醌}):n(\text{蒽醌})=(3\sim 20):1$,可使副产物的生成最小化,从而减少蒽醌的降解损失。

4.2.3 BASF公司的工艺

BASF公司在专利[32]中介绍了一种新型的氢化催化剂,用经高温处理的 $\Phi 1\text{ mm}$ 、质量组成为75%Fe、20%Cr和5%Al的Kanthal合金丝网作载体,使Pd在其表面沉积约5 nm厚得到的。使该承载催化剂于900℃下加热5 h,然后加工成蜂窝状整体催化剂后,置于0.3 L连续氢化反应器中。将2 g亚硝基硝酸钨溶于500 mL工作液中,工作液溶剂用 $V(\text{Ar}):V(\text{TBU})=70:30$ 的混合物,EAQ质量分数13%。在1.0 MPa和100℃下以60 mL/h连续将该钨溶液送入反应器,所得产品无色、不含钨。加完后再于1.0 MPa和40℃下以30 mL/h连续送入工作液,工作液中EAQ转化为2-乙基蒽氢醌(EAHQ)的转化率为62%,选择性为100%。

4.2.4 Degussa公司的工艺

Degussa公司在专利[33]中介绍了一种高效鼓泡氧化塔,该塔中有6块供气、液分散用的筛板,筛孔截面积 0.05 mm^2 , $\Phi 0.25\text{ mm}$,总开孔率5%,每块筛板均留有液体溢流通道。塔内装有3个换热器,氢化液是一个连续运转多年的熟化工作液,其溶剂是一个 $V(\text{Ar}):V(\text{TBU})=70:30$ 的混合物,溶质主要是蒽氢醌。采用逆流操作,空气从塔底分散器进入,流量 $72.6\text{ m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$;氢化液经塔顶分布器进入,流量 $1.64\text{ m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。塔板间距为塔径的0.5~2倍,每块板的压降仅300~500 Pa,在板下形成的气层高度仅

1~5 cm,因而塔的传质效率和空间利用率很高。塔内液温51.2℃,氧化空气压力0.272 MPa,氧化尾气从塔顶经分离液相后排出,尾气中O₂体积分数5.6%,氧化前工作液的氢化度为每克工作液11.45 g H₂O₂,氧化后工作液的氧化度为每克工作液11.34 g H₂O₂,氧化效率99.04%。

4.2.5 Kemira公司的工艺

Kemira公司在专利[34]中介绍了一种在微波照射下的氢化工艺。在具体实例中,在玻璃管氢化反应器中加入50 g工作液,其组成为:EAQ质量分数3.1%、H₄EAQ质量分数5.1%,溶剂是由体积分数70%的重芳烃和30%的TBU和TOP的混合物构成的,催化剂用Pd质量分数5%的Pd/C,在1 000 r/min转速下搅拌,在50℃和0.2 MPa绝对氢压下氢化1 h。然后使氢化液过滤,取5 mL在空气中于50℃下氧化20 min,用0.5 L/mol硫酸50 mL萃取H₂O₂,并用KMnO₄溶液滴定法测H₂O₂浓度,结果见表7。

表7 微波照射下的氢化实验

Tab.7 Hydrogenation experiments under microwave irradiation

例	催化剂/g	加热方式	萃取后水相中H ₂ O ₂ 质量分数/%	现象
1	2.500	传统加热方式	0.15	
2	2.500	微波加热	0.23	氢醌沉淀
3	0.500	微波加热	0.21	氢醌沉淀
4	0.125	微波加热	0.30	氢醌沉淀

从表7可见,在微波照射下,用传统工艺5%的催化剂即可达到相同的氢化效果。

他们还将这种微波照射下的化学转化技术成功用于工作液的再生^[35]。在微波照射下,使含有环氧化物、八氢烷基蒽醌等副产物的工作液在80℃下与催化剂接触,可使其转化为有用的成分,从而减少蒽醌的损失。

4.2.6 韩国OCI公司的工艺

韩国OCI公司在专利[36]中指出,当工作液中含有质量分数5%~13%的惰性组分(如蒽酮或二蒽酮等)时,可提高烷基蒽醌及烷基蒽氢醌的溶解度,进而提升还原反应速率,提高H₂O₂产能。

在具体实例中,工作液中总醌浓度1.26 mol/L,溶剂用 $m(\text{烷基苯}):m(\text{TBU})=7:3$ 的混合物(A)或 $m(\text{烷基苯}):m(\text{TBU}):m(\text{二异丁基甲醇})=7:1.5:1.5$ 的混合物(B),氢化催化剂用质量分数2%的Pd/Al₂O₃,45℃下与H₂反应,直至氢醌结晶;然后过滤并用蒸馏水稀释,再与O₂反应生成

H₂O₂(见表8)。

表8 工作液组成与H₂O₂产能的关系

Tab.8 Relationship between working solution composition and H₂O₂ production capacity

实例	溶剂	浓度/(mol·L ⁻¹)				惰性组分质量分数/%	<i>n</i> (戊基): <i>n</i> (乙基)	<i>n</i> (THAQ): <i>n</i> (AQ)	氢醌溶解度/(mol·L ⁻¹)	H ₂ O ₂ 产能/(g·L ⁻¹)	氢化反应时间/min
		AAQ	THAAQ	EAQ	THEAQ						
1	A	0.353	0.529	0.151	0.227	10.5	70:30	60:40	0.881	30.0	50
2	A	0.265	0.617	0.113	0.265	9.97	70:30	70:30	0.884	30.1	45
3	B	0.265	0.617	0.113	0.265	9.97	70:30	70:30	0.899	30.6	40
4	A	0.176	0.706	0.076	0.302	9.97	70:30	80:20	0.889	30.2	40
5	A	0.302	0.706	0.076	0.176	9.97	80:20	70:30	0.891	30.3	55
6	B	0.302	0.706	0.076	0.176	9.97	80:20	70:30	0.903	30.7	50
7	A	0.340	0.794	0.038	0.088	9.97	80:20	70:30	0.894	30.4	60

5 结束语

TBU的合成方法有多种,多数是以光气等羰基化试剂与二丁胺反应。由于光气是剧毒化学品,储存和运输困难,对设备要求高,“三废”污染大,因此国内外一直在致力于开发新的合成工艺。国外在此基础上开发了一系列非光气法合成TBU的新工艺,其中以氨基甲酰氯、CO和CO₂为原料的合成方法具有工艺简单,反应易于控制、产物收率和纯度高等优点,具有广阔的开发前景。

TBU最重要的应用是在蒽醌法合成过氧化氢工艺中代替TOP用作工作液的溶剂。通过用TBU部分或全部代替TOP,可增加蒽醌及蒽氢醌在工作液中的溶解度,进而增加过氧化氢的分配系数,提高工作液的氢化效率及过氧化氢在工作液中的浓度,从而减少溶剂循环量及操作费用,有利于提高过氧化氢的装置产能。

当前TBU在国外一些跨国公司的蒽醌法装置上已广泛使用,并取得了较好的效果。国内虽然也有不少过氧化氢企业开发了含TBU的工作液,但由于国内TBU产量严重不足,市场供不应求,且价格昂贵,仍需从国外进口。因此,呼吁国内企业积极开发TBU合成新技术,扩大装置的规模及产量,为我国过氧化氢行业提供良好的原料,并为提高我国过氧化氢装置的水平做出贡献。

参考文献

- [1] 崔丽勤,刘纯山. 四丁基脲的合成方法[J]. 精细化工中间体, 2006, 36(5): 16-20.
- [2] Skinner W A, Crawford H T, Rutledge L C, et al. Topical mosquito repellants XII: *N*-substituted ureas and cyclic ureas[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1979, 68(3): 391-392.
- [3] Jochem H, Theodor W, Thorsten R, et al. Method for the continuous production of tetra-substituted ureas:

US, 7053244[P]. 2006.

- [4] 严传鸣. 用光气的替代品——TCF制备菊酰氯[J]. 江苏农药, 1997, 19(3): 4-5.
- [5] 崔小明. 三光气的制备和应用[J]. 中国氯碱, 1999, 10(12): 29-30.
- [6] 施细毛, 潘冬明. 四丁基脲的制备方法: 中国, 1394852[P]. 2003.
- [7] 梁现蕊, 金灿, 杨扬, 等. 一种制备取代基脲联产相应胺盐酸盐的方法: 中国, 101333176[P]. 2008.
- [8] Charles S S. Preparation of *N*, *N'*-substituted ureas: US, 2722550[P]. 1955.
- [9] Tibor S. Process for the manufacture of tetra-substituted ureas: US, 3904602[P]. 1975.
- [10] 秦玉楠. 高效有机溶剂——四甲基脲[J]. 河北化工, 1990(4): 53-54.
- [11] Franca B, Bettina F, Raimondo M, et al. Reaction of aliphatic amines with acetoacetanilide in the presence of zeolite catalyst. Solvent-free synthesis of symmetric *N*, *N'*-dialkylureas[J]. Journal of Organic Chemistry, 1999, 64(3): 1 004-1 006.
- [12] Shigeru T, Noboru S. Manufacture of urea and derivatives thereof: US, 3737428[P]. 1973.
- [13] Kiyoshi K, Noboru S, Kokichi Y, et al. A new route for the synthesis of tetra-alkylureas, the reaction of carbon monoxide with selenium and dialkylamines[J]. Chemistry Letters, 1992(5): 401-404.
- [14] Norma S N, Elizabeth S L, Daniel G P. One-pot synthesis of *N*, *N*, *N'*, *N'*-tetrasubstituted ureas and oxomalonamides by oxidative carbonylation of lithium amides at atmospheric pressure[J]. Synthesis, 1990(10): 917-920.
- [15] Shi Feng, Deng Youquan, Sima Tianlong, et al. A novel ZrO₂-SO₄²⁻ supported palladium catalyst for syntheses of disubstituted ureas from amines by oxidative carbonylation[J]. Tetrahedron Letters, 2001, 42(11): 2 161-2 163.
- [16] 石峰, 邓友全, 龚成科, 等. 树脂担载金催化剂催化氧化羰化胺制对称二脲[J]. 化学学报, 2001, 59(8): 1 330-1 334.

- [17] Yoshiaki M, Yuzo F, Hiroshi T, et al. $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{MeCN})_2$ -catalyzed carbonylation of diethylamine with carbon dioxide: selective synthesis of tetraethylurea and diethylformamide[J]. *Tetrahedron Letters*, 1986, 27(16): 1 809–1 810.
- [18] Chih-cheng T, Melissa J H, Erin P M, et al. Low-temperature synthesis of tetraalkylureas from secondary amines and carbon dioxide[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2002, 67(25): 9 070–9 072.
- [19] 潘冬明, 潘伟中. 一种高效蒸馏提纯四丁基脲的蒸馏装置: 中国, 201427939[P]. 2010.
- [20] 陈四海, 蔡志伟, 龚凌, 等. 四丁基脲代替磷酸三辛酯用于过氧化氢生产[J]. *石油化工*, 2003, 32(6): 470–473.
- [21] 冯日洪, 邹大庆. 醋酸甲基环己酯在双氧水生产中的应用[J]. *化工生产与技术*, 2004, 11(3): 16–18.
- [22] 刘春雪, 米镇涛, 王莅, 等. 2-戊基蒽醌和2-乙基蒽醌在混合溶剂中溶解度测定及关联[J]. *化工学报*, 2006, 57(5): 1 069–1 072.
- [23] 寇志豪, 朱爱萍, 苏广文, 等. 四丁基脲在蒽醌法制备过氧化氢工艺中的应用研究[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2005, 3(5): 21–25.
- [24] 洪焱根, 郭菊荣, 寇志豪, 等. 蒽醌法制 H_2O_2 工艺过程强化[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2008, 6(5): 50–51.
- [25] 寇志豪, 郭菊荣, 王丽丽, 等. 蒽醌法制过氧化氢工艺中工作液用混合溶剂: 中国, 1583546[P]. 2005.
- [26] 陈四海, 蔡志伟, 龚凌, 等. 一种四丁基脲在过氧化氢生产中的应用: 中国, 1519193[P]. 2004.
- [27] 王榕, 李敏超, 林堀昌, 等. 蒽醌法生产过氧化氢工作液配方及工艺: 中国, 101037190[P]. 2007.
- [28] 王榕, 林堀昌, 陈天文, 等. 一种用蒽醌法生产过氧化氢负载型钨催化剂及其制备方法: 中国, 1435277[P]. 2003.
- [29] Bengtsson E. Method for the production of hydrogen peroxide by hydrating a chinone solution and arrangement for performing the methods: WO, 28225[P]. 1998.
- [30] Mats N, Christina J. **Process for the production of hydrogen peroxide and composition for use therein**: WO, 98204[P]. 2001.
- [31] Mats N, Christina J, Hans T, et al. **Process for producing hydrogen peroxide and composition therefor**: US, 6524547[P]. 2003.
- [32] Arnd B, Jochem H, Franz J B. **Method for hydrogenating an anthraquinone compound**: US, 6464954[P]. 2002.
- [33] Hubertus E, Rüdiger S. Bubble column and the use thereof: US, 6375921[P]. 2002.
- [34] Reijo A, Juhani P. **Hydrogenation of working solution in a hydrogen peroxide process**: US, 6749721[P]. 2004.
- [35] Reijo A, Juhani P. **Regeneration of a working solution in a hydrogen peroxide production process**: US, 6946061[P]. 2005.
- [36] 杨世仁, 俞京根, 金容逸, 等. 制备过氧化氢的方法和组合物: 中国, 101918307[P]. 2010.

Synthesis of Tetrabutylurea and Its Application in Production of Hydrogen Peroxide by Anthraquinone Process

YU Jiankun¹, HAN Xiangdong²

(1. *Liming Research Institute of Chemical Industry, Luoyang 471000, China*; 2. *Luoyang City Environmental Monitoring Station, Luoyang 471000, China*)

Abstract: The properties, synthesis processes and applications of tetrabutylurea(TBU) are introduced. It is pointed out that the current research at home and abroad focuses on developing new synthesis processes without highly toxic chemicals such as phosgene, etc. By partly or fully substituting trioctyl phosphate(TOP) with TBU in working solution from anthraquinone process, the solubility of anthraquinone and anthrahydroquinone in working solution, as well as partition coefficient of hydrogen peroxide can increase. Furthermore hydrogenation efficiency and concentration of hydrogen peroxide in working solution can increase. It is favorable to increase production capacity of hydrogen peroxide equipment and decrease operation cost. In addition, some application examples of TBU in anthraquinone process at home and abroad are given out.

Key words: tetrabutylurea; hydrogen peroxide; anthraquinone process; working solution; synthesis; application

中化与霍尼韦尔宣布合作生产不易燃发泡剂

中国中化集团公司与霍尼韦尔公司在上海宣布, 双方已签署协议, 将组建1家各持股50%的合作企业, 总投资逾1亿美元, 主要生产和销售用于聚氨酯泡沫隔热材料的HFC-245fa发泡剂, 以满足国内及亚太地区对节能环保材料不断增长的需求。

HFC-245fa发泡剂是一种液态氢氟烃(HFC)化合物, 具有完全不消耗臭氧的优点, 可以使闭孔泡沫绝热材料膨胀并有助于提供许多关键的泡沫绝热和其他性能特性。为了满足能效要求, 家电制造商普遍选择使用这一发泡剂生产隔热材料, 实现制冷设备的隔热要求。它还可以实现建筑和运输领域的隔热应用。(郭智臣提供)