

聚氨酯泡沫催化剂的研究进展及其在汽车行业的应用

吴 圣, 王漠霖^{*}, 姜 旭, 傅佳艺

(比亚迪汽车工业有限公司, 广东深圳 518000)

摘要: 聚氨酯催化剂在聚氨酯泡沫材料的制备中扮演着关键的角色, 对泡沫产品的结构、性能和生产效率有着重要影响。重点介绍了不同种类的聚氨酯泡沫催化剂, 包括叔胺催化剂、金属有机盐催化剂、延迟性催化剂和反应型催化剂, 并探讨了聚氨酯泡沫合成反应的催化机理。同时, 介绍了聚氨酯泡沫催化剂在汽车产业中的应用现状与技术进展, 探讨其在汽车具体部件中的应用效果。最后, 从环境友好、高性能、精确控制、多功能四个方面总结了聚氨酯泡沫催化剂研究的未来发展方向。

关键词: 聚氨酯; 聚氨酯泡沫; 聚氨酯催化剂; 汽车工业

中图分类号: TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-6490 (2026) 02-0022-06

Research Progress of Polyurethane Foam Catalyst and Its Application in Automobile Industry

WU Sheng, WANG Molin, JIANG Xu, FU Jiayi

Abstract: Polyurethane catalysts play a critical role in the preparation of polyurethane foam materials, significantly influencing the structure, performance, and production efficiency of foam products. This review focuses on introducing various types of polyurethane foam catalysts, including tertiary amine catalysts, metal organic salt catalysts, delayed catalysts, and reactive catalysts, while exploring the catalytic mechanisms underlying polyurethane foam synthesis reactions. Additionally, it reviews the current application status and technological advancements of polyurethane foam catalysts in the automotive industry, analyzing their performance in specific automotive components. Finally, the future development directions for polyurethane foam catalyst research are summarized from four perspectives: environmental friendliness, high performance, precise reaction control, and multifunctional integration.

Keywords: polyurethane; polyurethane foam; polyurethane catalyst; automotive industry

0 引言

聚氨酯泡沫是由异氰酸酯与多元醇在合适的催化剂和发泡剂的作用下反应生成的一种多孔高分子材料, 是聚氨酯合成材料的主要品种之一, 具有低密度、高弹性、隔热、吸音和减震等特点, 在建筑、汽车、包装、航空航天等领域得到了广泛应用^[1]。

催化剂是聚氨酯泡沫合成中至关重要的助剂, 对反应速率、产品结构以及生产效率有着显著影响。在聚氨酯泡沫生产中, 主要存在以下几种反应(图1)^[2]。

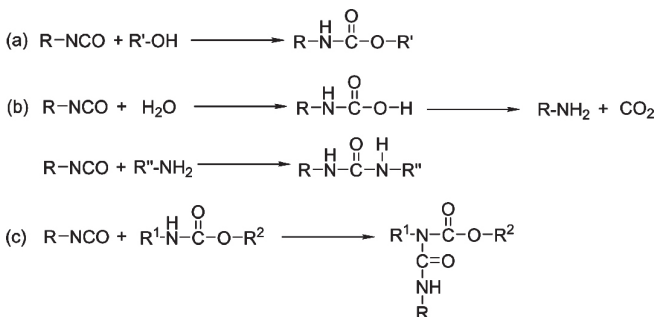


图1 聚氨酯泡沫合成中的主要反应

收稿日期: 2025-05-19; 修回日期: 2025-06-12

第一作者: 吴圣(1982—), 男, 广东深圳人, 本科, 高级工程师, 研究方向为汽车底盘系统及转向、制动、悬架等子系统, 汽车座椅。

通信作者: 王漠霖(1995—), 男, 广东深圳人, 博士, 工程师, 研究方向为汽车高分子材料。

1) 异氰酸酯与多元醇发生加成反应, 生成氨基甲酸酯结构单元, 形成聚氨酯的主链, 也称为凝胶反应(图1a)。

2) 异氰酸酯与水反应, 先生成不稳定的氨基甲酸, 再分解为胺和二氧化碳(图1b)。由于该反应产生大量气体, 在聚合体系中出现泡孔结构, 其也称为发泡反应。氨基与过量的异氰酸酯继续反应, 则生成含有脲基结构的聚合物。

3) 氨基甲酸酯基团中氮原子上的氢与异氰酸酯发生加成, 生成脲基甲酸酯(图1c)。类似地, 脲基中氮原子上的氢也可与异氰酸酯发生反应, 生成缩二脲。这两种反应增加了聚氨酯分子链间的连接点, 提高泡沫的强度和硬度, 也称为交联反应。

若要使聚氨酯泡沫获得优良的性能, 就需要对凝胶反应和发泡反应的速率进行调节, 使这两个反应达到平衡。催化剂的作用正在于此。一方面, 不同种催化剂对于凝胶反应和发泡反应的催化活性各不相同, 通过对两种或两种以上催化剂的复配, 组合成复合催化剂, 利用不同催化剂间的协同作用, 使凝胶反应和发泡反应达到所需的平衡状态, 则可控制泡沫的结构, 进而调节泡沫材料的性能。另一方面, 催化剂降低反应的活化能, 选择性地促进正反应进行, 抑制副反应发生, 同时可降低反应的温度要求, 减少反应时间, 有助于降低能耗和提高生产效率。

自从1937年Otto Bayer首次合成聚氨酯以来^[3],经过80多年的发展,聚氨酯工业已发展出两百多种不同类型、不同用途的催化剂。按化学结构划分,聚氨酯工业中采用的催化剂可分为叔胺类催化剂和金属有机盐类催化剂。除此之外,Sardon等的研究表明,三氟甲磺酸等强酸也可以催化醇与异氰酸酯的反应,但该类催化体系尚处于实验室阶段^[4]。在聚氨酯泡沫生产中,使用的催化剂主要是叔胺类催化剂和有机锡催化剂。研究表明,叔胺类催化剂对发泡反应效果更明显,有机锡催化剂则主要催化凝胶反应。

聚氨酯泡沫合成的反应是比较复杂的,因此需要合理使用不同类型的催化剂,调节各反应之间竞争和平衡的关系,以达到调控材料结构、配合成型工艺和满足材料性能要求的目的。

1 叔胺类催化剂

叔胺类催化剂是聚氨酯泡沫生产中最常用的种类。该类催化剂对于异氰酸酯与多元醇、异氰酸酯与水这两个反应都有较强的催化作用,对异氰酸酯与水的反应催化效果更为明显。

叔胺类催化剂种类繁多,可分为脂肪胺、脂环胺、芳香胺、醇胺和铵盐等。脂肪胺类催化剂有三乙胺、二亚乙基三胺、N,N-二甲基十六胺、二甲基苄胺、N,N,N',N'-四甲基亚甲基二胺、双(2-二甲基氨基乙基)醚等;脂环胺类催化剂包括三亚乙基二胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N,N-二甲基环己胺等;芳香胺催化剂包括吡啶和N,N'-二甲基吡啶等;醇胺类催化剂则包括乙醇胺、二乙醇胺、二甲基乙醇胺等;铵盐则包含三亚乙基二胺双氰基乙酸盐。表1是几种叔

胺类催化剂的结构式。

表1 几种叔胺类催化剂的结构式

| 名称 | 结构式 |
|--------------------|---|
| 二亚乙基三胺 | $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ |
| N,N-二甲基十六胺 | $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ |
| N,N,N',N'-四甲基亚甲基二胺 | $\text{H}_3\text{C-N}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ |
| 双(2-二甲基氨基乙基)醚 | $\text{H}_3\text{C-N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ |
| 三亚乙基二胺 | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2 \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$ |
| N-乙基吗啉 | $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \quad \text{N-CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ |
| 二乙醇胺 | $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH})_2$ |

胺催化剂对聚氨酯反应的催化机理尚未完全揭示,但一些研究认为,叔胺催化剂是通过活化羟基,使其更易与异氰酸酯反应,从而提高反应速率的^[5]。如图2所示,当没有催化剂存在时,醇羟基的亲核氧原子直接进攻异氰酸酯基团中亲电的碳原子,接着羟基的氢发生质子转移,形成氨基甲酸酯;当叔胺催化剂(B)存在时,碱性的叔胺会与醇羟基发生质子化,使羟基氧原子上的电子云密度增大,提高氧原子的亲核性,从而活化羟基,使其更容易与异氰酸酯基团发生反应,提高反应速率。

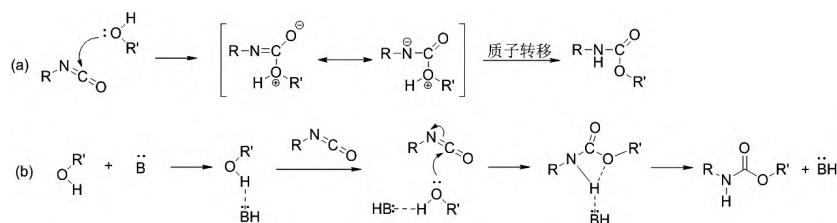


图2 叔胺催化剂对异氰酸酯-羟基反应的催化机理

叔胺催化剂的活性主要取决于以下几个因素。

1) 催化剂的碱性。催化剂的碱性越强,催化活性越高。当氮原子上连接给电子基团时,氮原子的电子云密度增大,碱性提高,催化作用增强;反之,当连接吸电子基团时,氮原子的电子云密度减小,碱性降低,催化活性也随之减小。

2) 胺中氮原子取代基的位阻效应。胺的分子结构对催化剂活性的影响很大,氮原子上取代基的位阻越小,催化剂的活性就越高;若氮原子上连接了较大的基团,催化活性就会降低,这可能是因为较大的基团阻碍了叔胺对反应物的活化。Muuronen等通过量子化学的方法研究了取代基对叔胺催化剂活性的影响,该研究表明催化剂活性随着取代基链长的增加而降低是构象熵的增加导致的^[6]。

3) 催化剂的浓度增大,则催化活性提高。在聚氨酯泡沫工业中,应用最为广泛的叔胺催化剂是三亚乙基二胺(TEDA),可用于生产软质、硬质、半硬质等泡沫产品。三亚乙基二胺的化学结构非常独特,它的两个氮原子通过三个乙基桥连,构成一种对称的笼式结构。这种结构中的氮原子暴露在外侧,氮上的孤电子对使其更容易与其他基团络合,因此三亚乙基二胺对发泡反应和凝胶反应都具有很高的催化活性,对凝胶反应的选择性更强。三亚乙基二胺最早由美国的Air Products公司研制成功并商业化,并注册商标为Dabco。在该催化剂深入研究的基础上,Air Products公司又推出了数十种以Dabco为商标的叔胺催化剂。三亚乙基二胺在室温时呈固态,工业生产使用不便,因此多将其配置为醇溶液,其中以33%质

量分数的三亚乙基二胺与 67% 质量分数的一缩二丙二醇组成的溶液最为常用，被行业中广泛称为催化剂 A-33。龚俊波等报道了一种通过重结晶制备三亚乙基二胺晶体的方法，所制得的晶体粒度大，含水量低，纯度为 99.3%~99.8%（质量分数的）^[7]。王晓林等报道了使用固体磷酸化石墨烯（PGO）为催化剂制备羟甲基三亚乙基二胺类化合物的方法，该方法使用的催化剂可回收，对于 2-羟甲基三乙烯二胺的选择性达到 90% 以上^[8]。

双（2-二甲基氨基乙基）醚是另一种重要的叔胺类催化剂，主要用于软质聚氨酯泡沫的生产。该催化剂对于发泡反应的催化活性非常强，促进发泡反应的功效约占整体催化功效的 80%，控制凝胶反应的功效则约占 20%，因此可用于生产低密度的聚氨酯泡沫材料。由于双（2-二甲基氨基乙基）醚的活性很高，工业上通常使用其稀释后的溶液。美国联碳公司最早成功开发并商业化了 70% 质量分数的双（2-二甲基氨基乙基）醚与 30% 质量分数的一缩二丙二醇组成的溶液，牌号为 Niax catalyst A-1，后被一系列公司沿用，因此被行业广泛称为催化剂 A-1。

N-乙基吗啉是吗啉类催化剂的代表之一，是一种中等强度的叔胺催化剂，主要用于聚酯型聚氨酯软

泡的生产。聚酯多元醇的反应活性较高，因此不宜使用活性过高的催化剂。N-乙基吗啉活性适中，且在反应中后期对发泡反应和凝胶反应仍能保持良好的催化作用，有利于维持扩大泡孔，提升泡沫材料的开孔率和回弹性。但该催化剂有强烈的胺臭味，一定程度上限制了其应用范围。

2 金属有机盐类催化剂

很多金属有机化合物对异氰酸酯和羟基之间的反应具有催化活性，如锡、铅、铋、锌、汞、钛等金属有机盐。其中，有机锡化合物是其中最重要且应用最为广泛的一类。

在聚氨酯泡沫工业中，有机锡催化剂一般用于生产软质泡沫。作为一种路易斯酸，有机锡中的锡原子能够与异氰酸酯中的氧原子发生配位作用^[9]，使异氰酸酯基团活化，提高异氰酸酯基团中碳原子的亲电性，使其更容易被醇羟基的氧原子进攻，从而提高反应速率（图 3）。需要注意的是，有机锡对于异氰酸酯-羟基反应的催化活性要远高于异氰酸酯-水反应，也就是说，有机锡更利于凝胶反应的进行。利用这个特点，可将有机锡催化剂与叔胺催化剂互补，两种催化剂配合使用，可达到控制反应平衡、调节泡沫结构的目的。

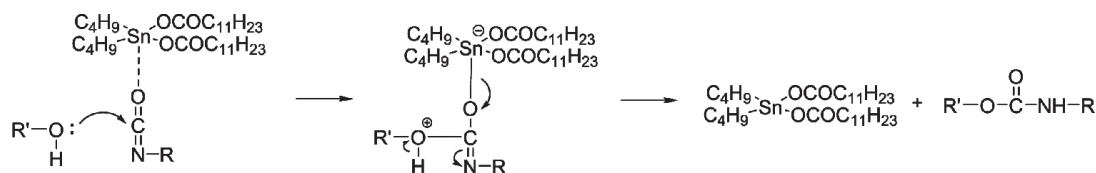


图3 有机锡催化剂对异氰酸酯-羟基反应的催化机理

最常用的有机锡催化剂是二月桂酸二丁基锡和辛酸亚锡。

二月桂酸二丁基锡是一种淡黄色透明油状液体，具有较大的毒性。它对凝胶反应有很强的催化能力，常与胺催化剂配合使用生产硬质泡沫、模塑泡沫、RIM 制品等^[10]。杨学强等报道了一种以改性介孔二氧化硅为催化剂制备二月桂酸二丁基锡的方法，有效提高了生产效率^[11]。

辛酸亚锡也是一种淡黄色油状液体，它的毒性与二月桂酸二丁基锡相比较小。作为一种凝胶催化剂，辛酸亚锡的催化活性更强，常用于生产软质聚氨酯泡沫。值得一提的是，由于辛酸亚锡的锡原子是+2价，泡沫成型后残留在泡沫体内的辛酸亚锡可被氧化为+4价化合物，从而在一定程度上起到抗老化剂的作用。黄迎红等设计了一种电化学连续循环合成装置，可有效提高辛酸亚锡的生产效率，实现连续生产^[12]。

由于有机锡具有较强的毒性，已有多国立法限制其在聚氨酯生产中的应用。因此，行业内多家公司致力于开发安全环保的用于催化聚氨酯反应的金属有机催化剂，羧酸铋就是其中之一。羧酸铋是一种棕黄色液体，它也是一种凝胶型催化剂，与叔胺催化剂复配

后，可代替部分有机锡催化剂生产硬泡、块状软泡和高密度软泡。

此外，羧酸锌、钛酸酯、异辛酸铅、乙酸苯汞等金属有机盐也可催化聚氨酯反应，但主要用于涂料、胶黏剂、弹性体等的生产，较少用于生产聚氨酯泡沫产品。

3 延迟性催化剂

延迟性聚氨酯催化剂是一种特殊类型的催化剂。在模塑复杂的聚氨酯泡沫过程中，如果反应过快，聚氨酯物料就会因为体系黏度过大、流动性过低而无法填满模腔的每个角落，导致产品缺陷。因此，需要降低反应初期聚氨酯反应的速率，延长乳白时间，让物料能有充分的时间填充模具。

延迟性催化剂一般为季铵盐类。叔胺被甲酸、乙酸、盐酸等质子化，则可得到季铵盐（图 4）。季铵盐在反应初期活性较低，体系黏度维持在较低的水平，物料有充分的时间填充模具；随着反应的进行，反应放出热量使体系温度升高，当达到一定温度时，季铵盐就会受热分解放出叔胺，叔胺具有较强的催化活性，使反应速率显著提升。温文宪等研究了三乙烯二胺-异辛酸和三乙烯二胺-甲酸两种催化剂体系，结果表明两种催化剂具有延迟性的性质，可有效改善物料在

反应前期的流动性, 但会对材料的物理性能、耐水解性能产生不利影响^[13]。

延迟性催化剂为生产提供了更灵活的操作窗口, 使生产过程更可控, 有效地提高了产品的成品率。

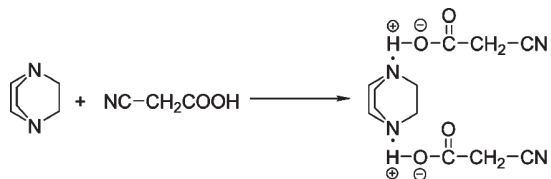


图4 延迟性催化剂的制备

4 反应型催化剂

普通胺催化剂在制成泡沫制品后, 在使用过程中会逐渐挥发至空气中, 因此具有较强的胺臭味。反应型聚氨酯催化剂是一种分子上含有活性基团的叔胺类化合物, 在反应过程中, 活性基团可结合到聚氨酯分子链上, 从而避免成型后胺催化剂的挥发。在汽车工业中, 聚氨酯被广泛用于制造座椅泡沫、方向盘泡沫等, 对车内的挥发性有机物(VOC)有显著的影响。因此, 出于车内健康的考虑, 汽车制造商对聚氨酯材料的VOC排放有较高的要求。通过使用反应型催化剂, 可显著减少胺催化剂的散发, 从而减少VOC的释放, 改善气味性。

羟基、伯胺、仲胺都可作为反应型催化剂的活性基团。其中, 醇胺类催化剂的种类最多, 应用最广。典型的反应型催化剂包括二甲基乙醇胺、三甲基羟乙基丙二胺、四甲基二亚丙基三胺等(图5)。

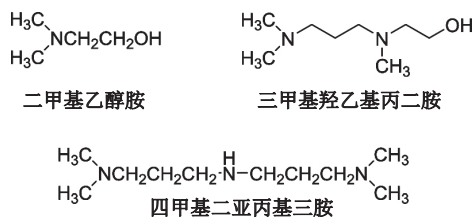


图5 几种典型的反应型催化剂

二甲基乙醇胺可用于生产聚氨酯软泡和硬泡。它的催化活性很低, 所以需要搭配其他叔胺催化剂使用。但是, 二甲基乙醇胺可以有效中和反应体系中的异氰酸酯, 降低体系的酸性, 从而保护另一种叔胺催化剂的活性。例如, 将二甲基乙醇胺与三亚乙基二胺复配使用, 则三亚乙基二胺在较低的用量下就可达到所需的反应速率, 从另一个角度降低了泡沫产品的胺挥发量。

四甲基二亚丙基三胺是一种平衡型催化剂, 可同时催化发泡反应和凝胶反应。它的分子中含有一个仲胺, 该基团也可作为活性基团连接到聚氨酯分子链中。该催化剂可用于制备聚醚型软泡、模塑软泡以及聚氨酯CASE材料。

张莉等研究了几种典型的反应型催化剂对聚氨酯泡沫醛类物质挥发的影响, 结果表明加入反应型催化剂制成的泡沫中醛类物质含量显著低于其他泡沫, 甲醛含量为0.063 mg/kg^[14]。张海洋考察了具有环状结构的反应型胺类催化剂RZETA在聚氨酯软泡中的应

用研究, 实验表明RZETA催化剂比非环状结构的反应型催化剂活性更高, 且制得的软质泡沫具有更低的压缩永久变形^[15]。

需要注意的是, 反应型催化剂普遍存在活性较低的问题, 这是活性基团连接到聚氨酯分子链上后, 降低了催化剂分子的运动性导致的。因此, 研发高活性的反应型催化剂也是行业中重要的研究课题之一。滕向等报道了一种较高活性反应型催化剂的制备方法, 该催化剂含有多个胺基。其中, 伯胺为活性基团, 可在反应过程中结合至聚氨酯分子链上, 叔胺基团则起催化作用。胺基之间以柔性链连接, 因此在催化剂结合到聚氨酯分子链上后, 仍能保持一定的运动能力, 从而保证催化活性^[16]。

5 聚氨酯泡沫催化剂在汽车行业的应用

在现代汽车工业中, 聚氨酯泡沫材料已经成为一种不可或缺的功能性材料, 广泛应用于座椅、内饰、方向盘、声学包、隔热板等部件。据统计, 单车的聚氨酯泡沫用量就可达10~30 kg。此外, 汽车不同部件对聚氨酯泡沫材料的性能需求具有很大差异, 加工成型方式各不相同, 而催化剂对发泡过程、泡孔结构以及产品最终性能具有重要影响, 因此, 根据材料用途和性能需求选择合适的催化剂至关重要。

座椅是汽车中聚氨酯泡沫用量最大的部件, 占总用量的40%以上。当前绝大多数汽车座椅采用的是高回弹泡沫(high resiliency foam, HR foam)。与普通软质泡沫相比, 高回弹泡沫的回弹性更好, 承载性更高, 乘坐体验更加舒适。典型的高回弹泡沫配方使用双(2-二甲氨基乙基)醚/三亚乙基二胺(A-1/A-33)复合催化剂体系。但是随着市场环境的变化, 消费者对于车内气味和VOC的要求日趋严格, A-1/A-33作为非反应型催化剂, 在泡沫制品中会逐渐挥发, 产生较重的胺味, 因此其气味性已经难以达到主流汽车厂商的标准。时至今日, 在座椅泡沫领域, 国内主机厂已经基本完成了非反应型催化剂向反应型催化剂的过渡。适用于高回弹泡沫的反应型催化剂种类较多, 常用的有二甲基乙醇胺、二甲氨基乙氧基乙醇、N-(二甲氨基丙基)二异丙醇胺、N,N-双(二甲胺丙基)异丙醇胺等, 根据生产需求的不同, 通常使用2~4种催化剂的复配体系。同时需要注意, 反应型催化剂本身价格比普通催化剂高30%~50%, 且由于其较低的活性, 添加量往往需要达到普通催化剂的2~4倍, 因此生产成本相对较高。郭志峰等考察了多元醇、泡沫稳定剂、催化剂、异氰酸酯等对高回弹泡沫VOC的影响, 发现采用低VOC的多元醇、泡沫稳定剂和催化剂能获得较低VOC的泡沫, 而异氰酸酯种类对泡沫VOC影响较小^[17]。

汽车方向盘及座椅扶手使用的材料通常为聚氨酯自结皮泡沫(integral skin foam, ISF)。与普通模塑泡沫不同, 自结皮泡沫具有无泡孔的致密表皮和含

泡孔的泡沫芯体,这种特殊的结构是使用专用工艺在模具中一次成型得到的。由于高密度表皮的存在,自结皮泡沫相比普通泡沫具有更高的机械强度。当前汽车行业已经广泛采用反应注射成型技术(RIM)生产自结皮泡沫,这种生产方式具有快速反应、快速成型的特点,因此对催化剂的活性要求较高。早期的自结皮泡沫以物理发泡为主,配方多采用普通催化剂,如三亚乙基二胺、二月桂酸二丁基锡等。受世界各国对多种氟氯烃发泡剂的禁令以及汽车行业日益严格的VOC要求影响,自结皮泡沫的生产已经逐渐转向全水发泡体系,配方中也引入了反应型催化剂,如二甲氨基乙氧基乙醇、四甲基二亚丙基三胺、N-[3-(二甲氨基)丙基]脲等。范才发等报道了使用反应型叔胺催化剂制备全水发泡自结皮聚氨酯泡沫的研究,并采用袋式法测量产品的VOC释放水平,测试结果表明其满足汽车主机厂严格的VOC标准要求^[18]。

不局限于内饰系统,聚氨酯泡沫还广泛用于制造改善车身NVH性能的部件,如声学包、车身填充泡沫等。此类应用的原理是利用聚氨酯泡沫内部的多孔结构,通过空气与泡孔壁之间的摩擦和分子链之间的内摩擦,将声波能量转变为热能并散逸,从而达到吸声降噪的目的。声学包通常采用模塑工艺成型,而车身填充泡沫则多通过向车身腔体注射料液原位发泡成型。NVH性能部件对于泡沫的机械性能要求较低,同时,因其多数不位于乘员舱,对VOC的要求也较为宽松,故配方中多使用三亚乙基二胺、辛酸亚锡等普通催化剂,但中高端产品中亦有使用N-(二甲氨基丙基)二异丙醇胺等反应型催化剂。熊康等设计合成了一种可用于车内降噪的无有机溶剂吸声聚氨酯泡沫,催化剂使用A-1/A-33体系,泡沫具有良好的吸声性能,平均吸声系数为0.581,峰值吸声系数达到0.962^[19]。

电池是新能源汽车的核心组件之一,其隔热和阻燃性能对于行车安全至关重要。硬质聚氨酯泡沫具有大量均匀分布的闭孔结构(闭孔率>90%),且气泡内充满低导热系数的气体。这些气体减少了热传导及热对流,从而显著降低整体的导热速率。常见硬质聚氨酯泡沫的导热系数可低至0.020~0.035 W/(m·K),是传统金属或塑料材料的1/10~1/20,能有效阻隔电池与外界的热量传递,是电池热管理系统中的重要隔热材料。目前,新能源汽车的电池灌封和电池护板广泛采用隔热聚氨酯泡沫。聚氨酯硬泡通常使用叔胺类催化剂/有机锡催化剂的复配体系,常用的叔胺类催化剂有三亚乙基二胺、双(2-二甲氨基乙基)醚、N,N-二甲基环己胺(PC-8)、四甲基亚乙基二胺、二甲基乙醇胺等,有机锡类催化剂则多使用辛酸亚锡和二月桂酸二丁基锡。值得一提的是,向泡沫中引入异氰酸酯三聚环化产生的异氰脲酸酯结构可有效提高泡沫的耐热性,含有这种结构的泡沫材料被称为聚异氰脲酸酯泡沫(polyisocyanurate foam)。在PIR泡

沫的生产中通常会使用醋酸钾、异辛酸钾、2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚、1,3,5-三(二甲氨基丙基)六氢三嗪(PC-41)、2-羟基-N,N,N-三甲基-1-丙胺的甲酸盐(TMR-2)等三聚催化剂。曹静明等报道了一种用于电池灌封的聚氨酯泡沫,使用PC-8/PC-41/TMR-2复合催化体系,该泡沫具有在25℃下高于3.5 MPa的拉伸强度,在23℃下小于0.05 W/(m·K)的热导率,并通过了UL-94标准的V0可燃性测试^[20]。

综合来看,随着汽车行业向电动化和环保化方向发展,聚氨酯泡沫催化剂也经历了显著的技术演进,从早期的单一胺类催化剂发展为如今的复合型、环保型和功能型催化体系。成本与性能平衡、配方适用性、气味及VOC控制是汽车行业中聚氨酯泡沫催化剂选择的关键因素。

6 结语

在聚氨酯泡沫材料的发展过程中,聚氨酯催化剂有着重要的贡献。随着人们对反应机理、原料、配方、工艺等因素的深入研究,以及对材料功能、材料性能、生产效率、环境保护等方面的需求提高,聚氨酯泡沫催化剂的研究正在向以下几个趋势发展。

1) 环境友好型催化剂。随着人们环境保护意识的增强,研究人员日益重视环境友好型聚氨酯泡沫催化剂的开发。这些催化剂通常具有无毒(低毒)、低挥发的性质,以代替传统的重金属催化剂和易挥发催化剂。

2) 高性能复合催化剂。基于协同催化机理,人们开发更精密的催化剂复配技术,实现多组分协同催化,以实现反应动力学的多级控制。

3) 精确控制催化剂。人们通过合理设计催化剂的结构和组成,以及优化反应条件,实现对聚合反应的精确控制,调控聚氨酯泡沫的相对分子质量、相对分子质量分布、交联程度和泡孔结构等理化性质,以满足不同应用需求。

4) 多功能催化剂。人们通过对催化剂的分子设计,使其不仅能够催化聚氨酯的形成,还能向聚氨酯分子链中引入其他功能基团,以调节聚氨酯泡沫的性能,赋予其新的功能。

总体而言,聚氨酯泡沫催化剂的发展趋势包括环境友好性、高性能、精确控制性和多功能性。面对不断增长的市场需求和技术挑战,聚氨酯泡沫催化剂研究将通过不断的创新与实践,为聚氨酯制品的性能提升、生产效率提高和可持续发展提供新的可能性。

参考文献

- [1] Akindoyo J O, Beg M D H, Ghazali S, et al. Polyurethane types, synthesis and applications—a review[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(115): 114453-114482.
- [2] Wegener G, Brandt M, Duda L, et al. Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 221(1/2): 303-335.

(下转第51页)

调整反应温度、MIP 循环滑阀开度、二反控制温度等关键参数来调整汽油烯烃与辛烷值的平衡,提高装置的运行效益。

3.2 降低装置能耗

本重油催化裂化装置的能耗构成中,燃料气、电、循环水、蒸汽的能耗有较大优化空间。

燃料气的操作能耗为 5.76 kgEO/t。保持燃料气操作低能耗主要通过一再和二再主风的合理分配达成:一再主风设计值为 182 898 m³(标)/h,实际控制为 194 884 m³(标)/h,二再主风设计值为 106 200 m³(标)/h,实际控制为 104 000 m³(标)/h。在一再贫氧的条件下,尽可能多地烧掉待生催化剂上的大部分炭,从而产生大量的 CO 作为余锅的燃料。后续可继续优化再生风量的配比,持续增加 CO 产出来降低燃料气的消耗。

电能耗为 1.49 kgEO/t,高于设计能耗 -5.83 kgEO/t,主要是因为发电机高功率时振动偏大,为确保发电机稳定运行,发电功率未能达到设计的输出功率。在生产中应关注分馏塔顶及稳定塔顶空冷器的冷后温度,温度偏低时及时调整空冷器的运行,以降低能耗。后续利用检修时机,更换转子以解决电机振动异常的问题,使发电机达到设计功率。

循环水操作的能耗为 1.18 kgEO/t,高于设计能耗 0.77 kgEO/t,主要原因是装置中部分备用机组的油冷

器和电机的循环冷水用量较大。后续可根据换热器的换热效果及时调整循环水用量,在保证生产需求的前提下,使循环水进出冷却器温差大于 6 ℃,最大限度压减循环水用量。

4.1 MPa 蒸汽和 1.4 MPa 蒸汽的设计能耗为 -49.32 kgEO/t 和 -11.89 kgEO/t,而操作能耗为 -43.07 kgEO/t 和 -15.2 kgEO/t。在接下来的生产运行中,应优化富气压缩机的操作,可以根据实际反应压力,适当降低富气压缩机转速和关小返回线开度,适当降低富气压缩机背压,减少汽轮机 Z41 蒸汽用量、提高装置 Z41 蒸汽的输出量,从而降低蒸汽能耗。

4 结语

通过物料平衡、原料油性质和稳定汽油性质等分析,本装置实际生产运行操作条件与 MIP-CGP 工艺设计条件基本一致,且明显改善了催化裂化汽油的质量。通过降低汽柴油重叠度、优化工艺操作等方式,装置能耗、汽油收率具有进一步优化的空间。

参考文献

- [1] 范宜俊. 200 万吨/年催化裂化和重油加氢装置设计与生产的双向优化 [D]. 合肥:合肥工业大学, 2014.
- [2] 柳召永,刘涛,吴保玉,等. Ni 对催化裂化催化剂的中毒机理研究 [J]. 2023(3): 305-309.
- [3] Bayer O. Das di-isocyanat-polyadditionsverfahren (polyurethane)[J]. *Angewandte Chemie*, 1947, 59(9): 257-272.
- [4] Sardon H, Engler A C, Chan J M W, et al. Organic acid-catalyzed polyurethane formation via a dual-activated mechanism: unexpected preference of N-activation over O-activation of isocyanates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(43): 16235-16241.
- [5] Schwetlick K, Noack R, Stebner F. Three fundamental mechanisms of base-catalysed reactions of isocyanates with hydrogen-acidic compounds[J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1994(3): 599.
- [6] Muuronen M, Deglmann P, Tomovic Ž. Design principles for rational polyurethane catalyst development[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2019, 84(12): 8202-8209.
- [7] 龚俊波,张聪颖,许史杰,等. 一种三亚乙基二胺晶体及其制备方法: 201810696495.4[P]. 2018-10-26.
- [8] 王晓林,杨玉淳,李会,等. 一种羟基烷基三亚乙基二胺类化合物合成方法: 201910473696.2[P]. 2022-05-24.
- [9] Silva A L, Bordado J C. Recent developments in polyurethane catalysis: Catalytic mechanisms review[J]. *Catalysis Reviews*, 2004, 46(1): 31-51.
- [10] 高杨. 有机锡催化剂的应用 [J]. 精细与专用化学品, 2013, 21(10): 46-47.
- [11] 杨学强,顾周全,汤华,等. 一种二月桂酸二丁基锡的制备方法及其制品:201710366937.4[P]. 2019-03-22.
- [12] 黄迎红,王庭有,陈迁,等. 一种辛酸亚锡电化学连续循环合成装置及其合成方法:201911377817.X[P]. 2020-03-27.
- [13] 温文宪,刘旭,杜春毅. PU 延迟性催化剂的合成与应用 [J]. 新余学院学报, 2012, 17(5): 95-97.
- [14] 张莉,张利国,李博,等. 反应型催化剂对聚氨酯高回弹泡沫的影响 [J]. 聚氨酯工业, 2021, 36(6): 16-19.
- [15] 张海洋. 反应型胺类催化剂 RZETA 在聚氨酯软泡中的应用研究 [J]. 聚氨酯工业, 2021, 36(5): 38-41.
- [16] 滕向,丁宗雷,陈杰,等. 一种聚氨酯催化剂及其制备方法,以及一种聚氨酯喷涂硬质泡沫、一种聚氨酯软质泡沫: 201811212673.8[P]. 2019-03-12.
- [17] 郭志峰,刘贤波,胡兵波,等. 低气味低 VOC 高回弹汽车座椅泡沫的制备 [J]. 聚氨酯工业, 2022, 37(3): 44-46,50.
- [18] 范才发,么庆金,万小龙. 汽车方向盘用低 VOC 全水发泡自结皮聚氨酯泡沫的研制 [J]. 聚氨酯工业, 2014, 29(6): 31-33.
- [19] 熊康,杨啟梁,胡漂. 低污染汽车聚氨酯泡沫设计与吸声性能研究 [J]. 材料导报, 2022, 36(5): 211-215.
- [20] 曹静明,祁玉冬,田维岳. 聚氨酯泡沫组合物及其用于灌封产品的用途: 20180095371.0[P]. 2023-11-17.