

重溶剂法 TDI 残渣的热裂解利用

范宗良 杨振国 李贵贤 赵 鹞*
(兰州理工大学石油化工学院,甘肃 兰州 730050)

摘要: 甲苯二异氰酸酯(TDI)是制造聚氨酯的重要基础化工材料。目前普遍采用的重溶剂法生产 TDI 过程中会产生约 5% 的固体残渣,为了对该固废材料进行高效回收利用,通过红外光谱(FT-IR)和磁悬浮热重(TGA)分析了残渣的成分,采用固定床热裂解的方法对 TDI 残渣进行资源化回收利用,并通过气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术分析热裂解产物并考察其经济价值。该工艺的 TDI 残渣的最佳热裂解条件为:残渣先与乙二醇混溶并回流 1.5 h,之后蒸干至胶体;将该胶体于 350℃ 下热裂解 3 h,裂解收率可达 82% (即固体残渣仅剩余 18%) ,并得到间苯二甲酸二乙酯和邻苯二甲酸二乙酯等具有较高工业经济价值的产物。

关键词: TDI 残渣;热裂解;固废利用;间苯二甲酸二乙酯;邻苯二甲酸二乙酯
中图分类号:TQ016.1 文献标志码:A 文章编号:0253-4320(2020)05-0086-04
DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.05.020

Pyrolysis and utilization of residues from preparation of TDI through heavy solvent method

FAN Zong-liang, YANG Zhen-guo, LI Gui-xian, ZHAO Yu*
(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Toluene diisocyanate (TDI) is an important basic material for production of polyurethane. However about 5 wt. % solid residues will be produced during production of TDI through heavy solvent method that is commonly used in the world. Efficient recovery and utilization of the solid residues has great economic value and environmental protection significance. Firstly, the solid residues are analyzed via Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and magnetic suspension thermogravimetric analysis (TGA). Then, the solid residues are treated through pyrolysis method in a fixed bed. The pyrolysis products are analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) to evaluate their economic values. The optimum conditions for pyrolysis of the residues are summarized as follows: the residues are firstly mixed with ethylene glycol and the mixtures have been refluxed for 1.5 h and then are evaporated until they become colloidal. The colloidal has been pyrolyzed at 350℃ for 3 hours, which can deliver a 82% of cracking rate, only 18% of solid residues are left finally. Moreover, some chemicals with great industrial economic value, such as diethyl isophthalate and diethyl phthalate can be obtained as byproducts.

Key words: residues from TDI production; pyrolysis; utilization of solid waste; diethyl isophthalate; diethyl phthalate

甲苯二异氰酸酯(TDI)是聚氨酯工业的主要原料之一,由于其优异的性能和广泛的应用,已成为备受重视的异氰酸酯化合物之一^[1]。其生产和投资大、科技水平高,因而被国际公认的“两大一高”产品。

在用重溶剂法(即以间苯二甲酸二乙酯(DEIP)为溶剂)生产 TDI 的过程中大约会产生约 5% (以 TDI 质量计)的焦油固体残余物^[2]。目前,工业上对该固体废渣有 2 种处理方法:垃圾填埋处理和焚烧处理。显然,这 2 种方法都不符合当今绿色环保的要求,因为垃圾填埋场需要占地和巨大的资源浪费,而焚烧处理会产生大量的二氧化碳和氮氧化物,增

加环境污染,同时也造成资源浪费。因此,开发高效环保的残渣处理方法对 TDI 产业的清洁生产和资源化利用具有重要意义^[3-7]。

目前 TDI 残渣回收利用的方法主要有超临界水解法及超临界萃取法等,通过水解法来处理 TDI 制备过程产生的焦油和残渣废料是本领域众所周知的技术。如水解在 350℃ 或更低温度和气液状态或液态下进行,并且添加氨水溶液、含有碱土金属氢氧化物的碱类水溶液或含有无机或有机酸的酸类的水溶液,实现残渣的有限分解。但是水解法大部分需要超临界条件下才能实现,对设备装置要求太高,并没有实现工业化^[8]。

收稿日期:2019-07-03;修回日期:2020-03-08

基金项目:国家自然科学基金(21763016);甘肃省重点研发计划项目(18YF1GA062)

作者简介:范宗良(1969-),男,硕士,副教授,硕士生导师,研究方向为化工过程优化与节能技术,1347306240@qq.com;赵鹞(1981-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为多相催化,通讯联系人,yzhao@lut.edu.cn。

专利 US 3331876^[9]、DE 2942678^[10] 和 DE1962598^[11] 以及日本特开昭 58-201751^[12] 中报道了间歇式方法进行 TDI 残渣水解工艺。其中,当 TDI 残渣和水快速转化为固态之后,随着水解过程的进行,逐步发生再次液化。但固态物质阻止过程的继续进行。另外,由于使用富含游离 TDI 的流态残渣作为原料,因此由光气作用产生的 TDI 向甲苯二胺的转化降低了经济效益。

韩国专利 2001-52948^[13] 中披露了一种水解技术,其中,焦油废料是在 170~230℃、2.5~5 MPa 下,在连续或半连续的逆向混合反应器中进行水解的。但是,固态废料在低压或中压条件下的水解介质中,由于其受到质量传递特性如渗透、扩散速度等的限制,不仅反应过程时间延长,而且还需要更大的处理设施。

石油工业的延迟焦化工艺是针对劣质减压渣油进行处理的普遍方法,其操作压力低、不需催化剂,但气液裂解产品收率较高,因而,笔者在延迟焦化过程的启发下,开发了热裂解手段进行 TDI 降解的方法,其有效摒弃了上述超临界萃取和水解的缺点,操作简单、降解收率高、产品经济价值高、对设备要求低,极具工业化应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂

乙二醇、氢氧化钠 国药集团化学试剂有限公司生产;TDI 残渣,甘肃银光聚银化工有限公司生产。

1.2 原料分析

TDI 残渣的红外分析谱图如图 1 所示。

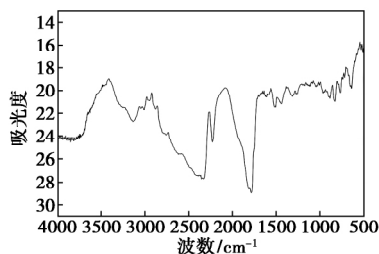


图 1 TDI 残渣的红外光谱 FT-IR 图

由图 1 中可以看出 1700 cm⁻¹ 处的强吸收峰为羰基;1600 cm⁻¹ 处的吸收峰为伯氨;3300~3500 cm⁻¹ 处的宽峰为氢键缔合、氨基、酰基等;810 cm⁻¹ 处的吸收峰为苯环的间位取代;3100 cm⁻¹ 附近的氢吸收峰为甲基或苯环上氢的收缩振动。

对 TDI 残渣进行热重分析,结果如图 2 所示。

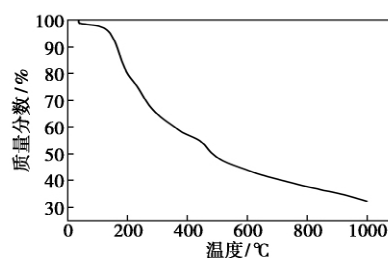


图 2 TDI 残渣的热重分析(TG)图

由图 2 中可以看出,样品在 150~350℃ 和 450~500℃ 有 2 段明显的失重区域。在 150~350℃ 下质量大约损失了 50%,而在 450~500℃ 质量大约损失了 10%。DEIP 的沸点为 302℃,参照图 1 可以看出 300℃ 之前的质量损失主要为 DEIP,其质量分数为 35%。

1.3 实验方法

1.3.1 TDI 残渣的预处理

称取粉碎后的 TDI 蒸馏残渣 12 g 与乙二醇 100 g,加入到装有搅拌器、回流冷凝管及温度计的反应器(容量为 200 mL)中并加热,温度升高到 100℃ 时,再加入 8 g TDI 残渣并加热至 190℃ 左右至体系沸腾,保持回流 1.5 h。之后,将 TDI 与乙二醇的混合液于 200℃ 进行蒸发,直至变成黑色胶块。

对于加入催化剂的实验,在 TDI 残渣与乙二醇混合液中加入 50% 的氢氧化钠溶液(其中 TDI 和氢氧化钠溶液的质量比为 4:1),并与上述操作相同的方式进行搅拌、蒸发,最终成固体状。

1.3.2 热裂解

分别取 2 g 左右的 TDI 残渣、TDI 残渣经乙二醇溶解蒸干的样品以及溶解后加入催化剂氢氧化钠的样品,加入至固定床的反应管中进行热裂解。以 10℃/min 的升温速率由室温升至 250℃;然后以 10℃/h 从 250℃ 升至 300℃,并于 300℃ 保持 3 h;之后再以 1℃/min 升至 350℃,并于 350℃ 保持 3 h。在反应管下端依次接上导气管、冷凝管、洗气瓶、尾气收集瓶。热解气通过导气管后,经过冷凝管冷凝成液体,进入洗气瓶中,瓶中的液体为乙二醇。洗气瓶中收集的产物为热裂解产物。

2 实验分析与表征

2.1 热裂解分析

TDI 的热裂解分析结果如表 1 和表 2 所示

表 1 样品在 350℃ 下热裂解收率

样品	起始物料质量 /g	气液质量产率 /%
TDI 残渣干料	1.8199	53.31
TDI 溶解后物料	1.8807	82.74
TDI 溶解后物料加氢氧化钠	2.0295	63.83

表 2 样品在 800℃ 下热裂解收率

样品	起始物料质量 /g	气液质量产率 /%
TDI 残渣干料	2.3015	57.23
TDI 溶解后物料	2.7877	78.30
TDI 溶解后物料加氢氧化钠	2.1834	66.82

由表 1 中可以看出,在 350℃ 进行热裂解的情况下,TDI 溶解后物料的收率最大,而从表 2 中可以看出,在 800℃ 下对 TDI 溶解后物料的收率也最大,表明先对残渣进行预先溶解对于热裂解反应具有重要的影响。在 TDI 溶解后物料加入一定量的 NaOH 后进行热裂解,结果发现其分解率并没有提高,表明高温裂解过程主要以热裂解为主,碱性催化剂对其影响有限(这是由于 OH⁻ 在残渣裂解反应发生之前已经挥发流失所致)。对比表 1 和表 2 可知,在 350℃ 下,TDI 溶解后物料的收率更大。原因为残渣在用乙二醇溶解后可使聚合物的键部分断裂有利于热裂解,而温度太高导致反应物直接碳化阻止了热裂解的进行。与超临界方法相比,热裂解可以在常压下进行,且对仪器设备的腐蚀性小,更加的节能环保;与水解方法相比,TDI 残渣的水解只能对其中的 DEIP 和缩脲类物质进行水解,资源利用率不高,而该热裂解方法适应范围更广、有机物回收率更高,更具经济价值。

2.2 气-质联用分析(GC-MS)

不同热裂解产物的气-质联用分析谱图分别如图 3~图 5 所示,3 种样品的热裂解产物及质量分数分别如表 3~表 5 所示。

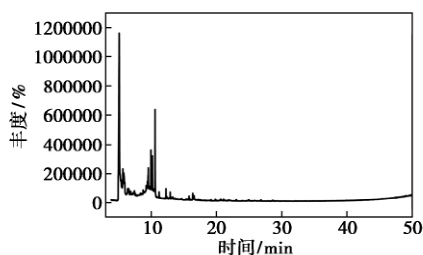


图 3 TDI 残渣干料热裂解后产物的气-质联用谱图

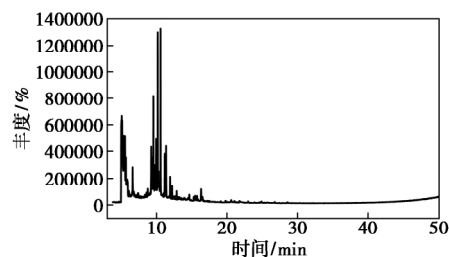


图 4 TDI 溶解后物料热裂解产物的气-质联用谱图

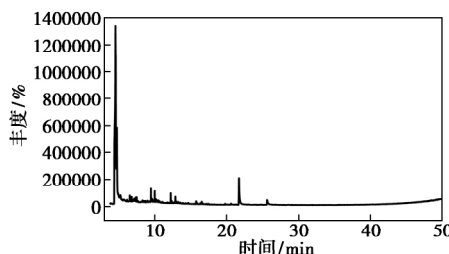


图 5 TDI 溶解后加氢氧化钠物料热裂解产物的气-质联用谱图

表 3 TDI 残渣干料热裂解产物分析结果

化合物编号	保留时间/min	CAS 编号	物质名称	质量分数/%
1	4.656	14459-29-1	血卟啉	52.05
2	4.831	4403-13-8	DL-甘油醛二乙基缩醛	6.55
3	5.072	111-46-6	二甘醇	2.13
4	16.140	1016-47-3	N-乙酰基色胺	2.63
5	16.360	84-74-2	邻苯二甲酸二丁酯	3.43

表 4 TDI 溶解后物料热裂解产物分析结果

化合物编号	保留时间/min	CAS 编号	物质名称	质量分数/%
1	5.092	4403-13-8	DE-甘油醛三乙基缩醛	8.93
2	5.132	4403-13-8	缩醛-甘油醛二乙基	5.84
3	5.193	4403-13-8	缩醛-甘油醛二乙基	7.46
4	8.828	3544-25-0	对胺基苯乙腈	0.97
5	10.234	51015-37-3	6-(2-甲基-2-丙基)-3-β-二氢-1(2H)-萘酮	0.77
6	10.630	51015-37-3	-萘酮 2-甲基-2-丙基)-3-β-二氢-1(2H)	0.91
7	11.409	88919-66-8	-萘酮 间苯二甲酸二乙酯	4.98
8	16.381	84-74-2	邻苯二甲酸二乙酯	0.88

表 5 TDI 溶解后加 NaOH 物料热裂解产物分析结果

化合物编号	保留时间/min	CAS 编号	物质名称	质量分数/%
1	4.590	4403-13-8	DL-甘油醛二乙基缩醛	71.81
2	10.043	14905-56-7	三甲基十四烷	0.89
3	21.764	4219-49-2	乙二醇棕榈酸酯	7.15

由表 3 中可以看出,TDI 残渣干料的热裂解产物的主要成分为血卞啉、DL-甘油醛二乙基缩醛、二甘醇、N-乙酰基色胺、邻苯二甲酸二丁酯,其中血卞啉的质量分数最高,为 52.05%。而从表 4 中可以看出,TDI 溶解后物料的热裂解产物主要为对胺基苯乙腈、间苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二乙酯、DL-甘油醛二乙基缩醛、6-(2-甲基-2-丙基)-3,4-二氢-1(2H)-萘酮,其中 DL-甘油醛二乙基缩醛的质量分数最高,为 22.23%。从表 5 中可以看出,TDI 溶解后加氢氧化钠物料的热裂解产物的主要成分为 2-三甲基硅氧基乙醇、三甲基十四烷、乙二醇棕榈酸酯,其中 DL-甘油醛二乙基缩醛的质量分数最高,为 71.81%。所以对比这 3 种物料的热裂解产物,TDI 残渣溶解后物料的热裂解产物中含有间苯二甲酸二乙酯和邻苯二甲酸二乙酯,对染料、聚酯树脂、涤纶、药物及增塑剂等产业的经济价值更大。而 TDI 溶解后加 NaOH 物料热裂解产物中的 DL-甘油醛二乙基缩醛的质量分数最大,其化工经济价值最大。

3 结论

(1) TDI 残渣热裂解时,最佳温度为 350℃。温度过高时会导致反应物碳化,从而影响热裂解的收率。

(2) 在热裂解温度为 350℃ 时,TDI 残渣先用乙二醇溶解后物料的收率最高。

(3) 对比这 3 种物料的热裂解产物,TDI 残渣溶解后物料的热裂解产物中含有间苯二甲酸二乙酯和邻苯二甲酸二乙酯,对染料、聚酯树脂、涤纶、药物及增塑剂等产业的经济价值更大。而 TDI 溶解后加 NaOH 物料热裂解产物中的 DL-甘油醛二乙基缩醛的质量分数最大,其化工经济价值最大。与超临

界方法相比,这 2 种方法对仪器设备的腐蚀性小,更加的节能环保;与水解方法相比,资源利用率高、适应范围更广、更具经济价值。

(4) 综合热裂解的收率和热裂解产物的经济价值,TDI 残渣先溶解蒸干后热裂解的工艺最佳。

参考文献

- [1] 张连明,胡仰栋,王玺,等.重溶剂法 TDI 焦油残渣的分析与利用[J].化工进展,2015,34(3):863-866.
- [2] 蔡宏国,平保元.TDI 生产现状及工艺进展[J].山西化工,1992,(2):25-28.
- [3] 吴现力,胡仰栋,高澄,等.TDI 生产光气回收新工艺的研究[C]//中国过程系统工程年会暨中国 mes 年会,2009.
- [4] 卞爱芳.国内外 TDI 的生产及市场分析[J].江苏化工,2001,29(4):50-53.
- [5] 毕荣山,谭心舜,杨霞,等.甲苯二异氰酸酯精制塔的扩产优化改造[J].化工进展,2007,26(7):1049-1052.
- [6] 毕荣山,杨霞,谭心舜,等.TDI/DEIP 分离塔的优化设计[J].计算机与应用化学,2006,23(1):31-34.
- [7] 马文婵,谭心舜.TDI 光化过程的研究与比较[J].化工时刊,2004,18(2):14-17.
- [8] 张娇静,宋华.间苯二甲酸制备工艺的研究进展[J].化学工业与工程,2009,26(5):467-470.
- [9] Horn Irvin B Van, Powers Eugene L. Recovery of tolylenediamines: US 3331876A [P]. 1967-07-18.
- [10] Reischl Artur D R, Wagner Kuno D R. Verfahren zur aufarbeitung von vernetzten, harnstoffgruppenhaltigen isocyanatdestillationsrückständen und verwendung der verfahrensprodukte als ausgangskomponenten bei der herstellung von kunststoffen: De, 2942678 [P]. 1981-05-07.
- [11] Wilhelm G. Rueckgewinnung aromatischer Duesocyanate: DE, 1962598 [P]. 1970-07-16.
- [12] 三井东压化学株式会社.回收胺类化合物的方法:日本,特开昭 58-201751 [P]. 1983-07-20.
- [13] 韩基道,韩柱熙,郑畅模.从甲苯二异氰酸酯制备过程排放的高沸点焦油残渣中回收甲苯二胺的方法:CN,1802344 A [P]. 2006-07-12. ■
- [14] 刘焯. ZSM-5 分子筛催化剂的原位合成、改性及 MTP 反应性能研究[D]. 杭州:浙江大学,2010.
- [15] 崔君君,苏有勇,王朝玮,等.小桐子油气相催化裂化制备生物基燃油的试验研究[J].中国油脂,2018,43(11):45-48.
- [16] 王晓菲.金属助剂改性 Ni/SiO₂ 催化剂苯甲醚加氢脱氧性能研究[D].天津:天津大学,2017.
- [17] Schultz E L, Mullen C A, Boateng A A. Aromatic hydrocarbon production from eucalyptus urophylla pyrolysis over several metal-modified ZSM-5 catalysts[J]. Energy Technology, 2017, 5(1): 196-204. ■
- [18] 韩佳颐,侯永江,左欠,等.ZSM-5 分子筛疏水改性及催化 H₂O₂ 氧化苯酚的性能研究[J].安全与环境工程,2017,24(3):91-96.
- [19] 高瑞忠,刘颖,赵红娟,等.ZSM-5 分子筛的改性及应用进展[J].无机盐工业,2018,50(2):20-23.
- [20] Mullen C A, Boateng A A. Production of aromatic hydrocarbons via catalytic pyrolysis of biomass over Fe-modified HZSM-5 zeolites [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(7): 1623-1631.
- [21] Tamiyakul S, Ubolcharoen W, Tungasmita D N et al. Conversion of glycerol to aromatic hydrocarbons over Zn-promoted HZSM-5 catalysts [J]. Catalysis Today, 2015, 256: 325-335.

(上接第 85 页)