



应用化工
Applied Chemical Industry
ISSN 1671-3206, CN 61-1370/TQ

《应用化工》网络首发论文

题目: 甲苯二胺焦油形成机理与资源化利用技术研究进展
作者: 王东亮, 孟文亮, 王伟, 李晓明, 李贵贤
DOI: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20210325.036
网络首发日期: 2021-03-26
引用格式: 王东亮, 孟文亮, 王伟, 李晓明, 李贵贤. 甲苯二胺焦油形成机理与资源化利用技术研究进展. 应用化工.
<https://doi.org/10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20210325.036>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

甲苯二胺焦油形成机理与资源化利用技术研究进展

王东亮¹, 孟文亮¹, 王伟¹, 李晓明², 李贵贤¹

(1.兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州, 730050;

2.甘肃银光聚银化工有限公司, 甘肃 白银 730900)

摘要 综述了甲苯二胺焦油(TDA 焦油)形成机理、分子构成和资源化利用技术的现状和进展。TDA 焦油重组分的形成存在 m-TDA 和 o-TDA 生成路径,但尚需实验及分析手段的证实。TDA 焦油中轻组分 m-TDA 资源化回收工艺主要包括夹带剂蒸馏、薄膜蒸发和吸附分离工艺,前两类工艺存在能耗高、TDA 易发生缩合等缺点,吸附材料选择与分离过程优化是吸附分离的重要研究内容。加氢降解是实现 TDA 焦油中高沸点重组分资源化利用的重要发展方向。

关键词 甲苯二胺焦油;夹带剂蒸馏;薄膜蒸发;吸附分离;加氢降解

中图分类号 TQ09

Progress on formation mechanism and resource utilization technology for toluenediamine tar

Wang Dong-liang¹, Meng Wen-liang¹, Wang Wei¹, Li Xiao-ming², Li Gui-xian¹

(1.School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2.Gansu Yinguang Juyin Chemical Co., Ltd., Baiyin 730900, China)

Abstract The formation mechanism, molecular composition and resource utilization technology of toluenediamine tar (TDA tar) was reviewed. The high boiling fraction in TDA tar formed in possible m-TDA and o-TDA paths that still needed to be proved by experimental and analytical means. The recycling of light fraction (m-TDA) in TDA tar were entrainer distillation, thin film evaporation and adsorption separation process. The disadvantages of the first two processes were high-energy consumption and TDA condensation. The future trend of adsorption separation is the adsorption material screening and process optimization. Hydrogenation degradation is an important resource utilization method for the high boiling heavy fraction in TDA tar.

Key words toluene diamine tar; entrainer distillation; film evaporation; adsorption separation; hydrogenation degradation.

1 引言

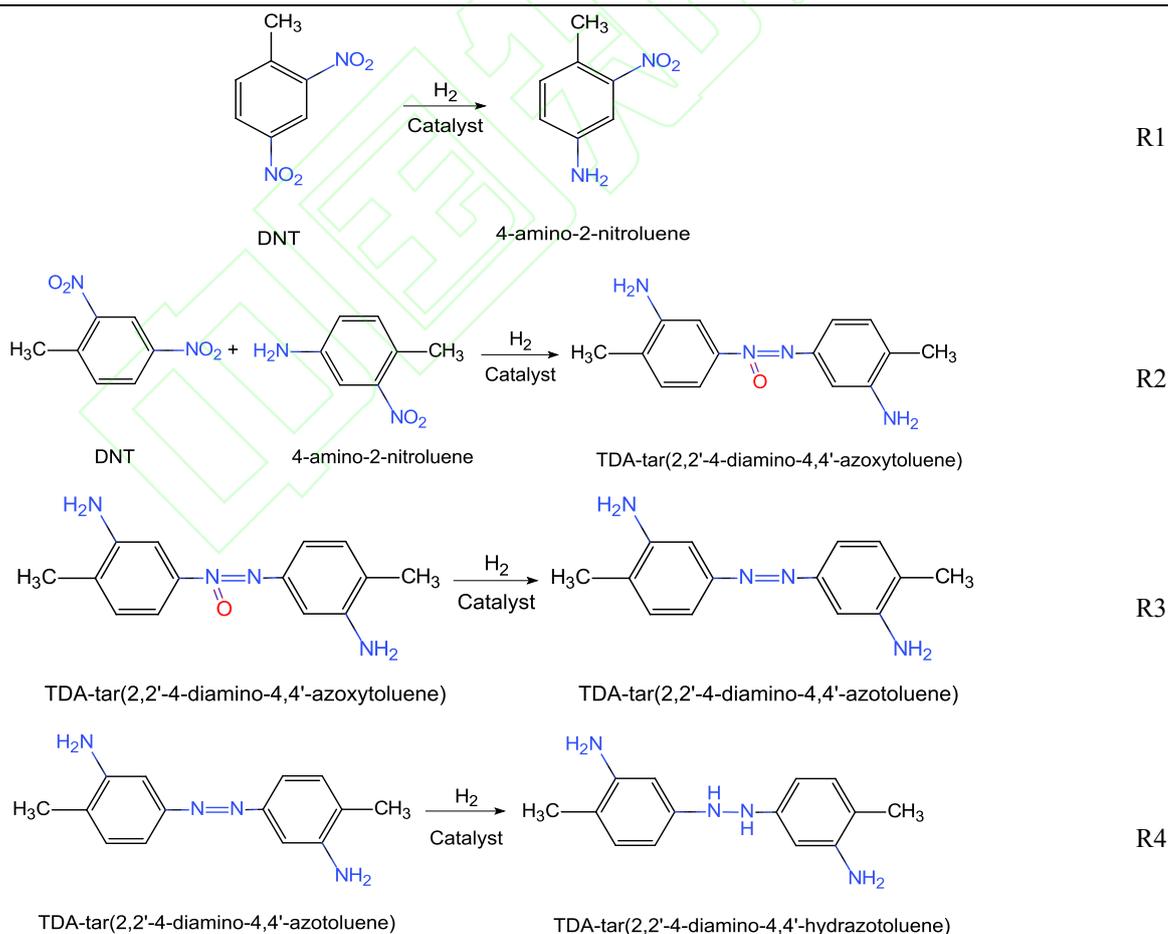
甲苯二胺(toluenediamine, TDA)是生产甲苯二异氰酸酯(TDI)的主要原料,通常采用TDA与光气进行光化反应制备TDI,其异构体形式主要为:邻甲苯二胺(o-TDA)、间甲苯二胺(m-TDA)与对甲苯二胺(p-TDA)。此外,TDA也是染料工业重要的中间体,市场用途极为广泛。在二硝基甲苯(dinitrotoluene, DNT)加氢制备TDA的生产过程中,由于分子间脱水、缩合等因素,会生成高沸点的焦油类物质,在TDA精制过程过,以精馏残渣的形式排出(俗称TDA焦油)。此类物质具有较高的粘度和凝固点,为了保证物料的流动性,通常含有30~50 wt%的间甲苯二胺(m-TDA)^[1],依据《国家危险废物名录》,粗TDA精制过程产生的重馏分属于危险废物(废物代码261-024-11)。目前,通常是将TDA焦油送至蒸发釜中,通过闪蒸回收TDA,釜底TDA焦油采用高温焚烧法处置。常规的闪蒸蒸发回收方式,可以将焦油中TDA含量降至15 wt%以下,但随着浓缩过程的进行,焦油的粘度大大增加,流动性减弱,使得焦油板结形成固态,无法进一步回收TDA。而TDA焦油焚烧处理不仅费用很高,同时也造成TDA资源的浪费和潜在的环境风险。因此,TDA焦油资源化利用机制研究,对于TDI产业的绿色化高质量发展具有非常重要的意义。本文重点介绍了TDA焦油形成机

理和夹带剂蒸馏、薄膜蒸发、吸附分离、焦油加氢等四类 TDA 焦油资源化利用工艺的研究进展。

2 TDA 焦油形成机理及分子构成

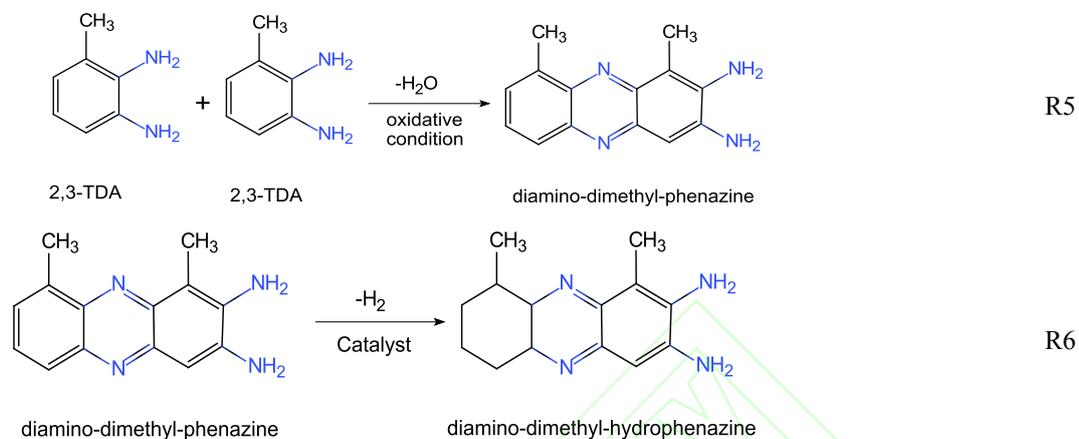
国内外对 TDA 焦油的形成原因和分子构成缺乏清晰的认识，尤其是对焦油重组分的认识不足，其成为制约 TDA 焦油利用的关键因素之一。通常人们将 TDA 焦油的构成分为轻组分和重组分两部分。轻组分主要是为保证焦油料浆流动性的 m-TDA，通过气相色谱内标法^[1,2]、重量分析法^[3]、热重分析法^[3]或者气相色谱-薄层色谱联用^[4,5]等方法，可以比较准确的测定 m-TDA 在焦油中的含量，明晰 TDA 焦油中轻组分和重组分的相对含量分布。而对 TDA 焦油中重组分分子组成和化学结构的认识则少之又少，这也是制约甲苯二胺焦油合理化利用的重要因素之一。针对重组分，烟台巨力公司史本作^[6]和吕来军^[7]等人认为在 DNT 氢化过程中，一方面，DNT 中的邻位异构体（2,3-DNT 和 3,4-DNT）和对位异构体（2,5-DNT），在氢化反应中 50% 甚至 100% 生成甲苯二胺焦油。另一方面，当氢化系统内催化剂的整体活性过低时，DNT 和 H₂ 会发生不完全反应，也会导致焦油的形成。匈牙利 Miskolc 大学教授 Ábrahám J 与博苏化学公司合作研究，通过对反应机理的分析，将 TDA 焦油中高沸点组分的形成路径归纳为两种：m-TDA 路径和 o-TDA 路径^[8]。

(1) m-TDA 路径。在二硝基甲苯加氢反应过程中，尚未转化为 TDA 的中间组分如 4-氨基-2-硝基甲苯，视为焦油前体（Pre-tar），如果这些中间体组分在加氢催化剂表面停留时间过长，就会相互作用形成二聚体。在二聚反应中生成了氧化偶氮、偶氮和氢化偶氮苯类衍生物。不同类型的焦油前体结合将产生不同类型的甲苯二胺焦油重组分。大约 20% 的焦油重组分是由 m-TDA 路径反应形成，以 2,4-TDA 为例，其焦油重组分的形成路径如反应 R1~R4 所示：



(2) o-TDA 路径。TDA 的邻位异构体如 2,3-TDA 和 3,4-TDA，在 DNT 氢化催化剂表面的微区提

供的氧化环境中，邻位异构体可以脱水反应生成二氨基-二甲基-吩嗪类物质，当然芳香环也可以被氢化。80%的 TDA-tar 组分是由此路径形成。以 2,3-TDA 为例，其焦油重组分的形成路径如反应 R5~R6 所示：



综上所述，通过对加氢反应机理的分析，对焦油的形成机理从理论上已经形成初步的认识，但尚需实验及分析手段的证实。

3 间甲苯二胺回收技术

为保证焦油料浆流动性，占 TDA 焦油总量 30wt% 左右的 m-TDA 的资源化回收利用是首要考虑的问题。目前，各大机构关注点主要在于夹带剂蒸馏工艺、薄膜蒸发工艺和吸附分离工艺。

3.1 夹带剂蒸馏工艺

夹带剂蒸馏工艺是在 TDA 焦油蒸馏过程中引入某种低价值的轻组分作为夹带剂，通过低价值轻组分置换 TDA 焦油中的 m-TDA，以尽可能的回收焦油中的 m-TDA，减少 m-TDA 的损失率。典型的夹带剂为邻位 TDA (o-TDA) 或一元醇或二元醇类。

1997 年，Bayer 公司美国专利 US5728880^[9]提出以 o-TDA 作为夹带剂的蒸馏工艺。脱除水分的粗 TDA 在精馏塔或者降膜蒸发器中浓缩，得到 m-TDA 和高沸点重组分质量比接近 1:1 的焦油混合物，该混合物与精馏塔侧线采出的 o-TDA 按照 1:1~1:5 的比例混合物后进入蒸发器中再次蒸发，蒸发器底部物流为含 10wt% m-TDA、40wt% o-TDA 和 50wt% 重组分的焦油。2002 年，Bayer 公司在上述工艺基础上引入一个汽提塔，将焦油中 m-TDA 的含量降到 2.4 wt%^[10]。崔隽和李玉刚等人通过模拟计算，找出温度、邻位比对回收效果的影响规律，最佳工况时，可以使间位 TDA 排放的质量分数从 30.0 wt% 减少到 0.8 wt%^[11~13]。邻位置换工艺用低价值 o-TDA 置换焦油中高价值的 m-TDA，以保证焦油的流动性，从而解决传统 TDA 分离工艺 m-TDA 的排放含量较高和损失率大等问题，但也造成了其他资源的浪费。

四川北方红光特种化工有限公司引入一元醇或二元醇类作为夹带剂^[14]。首先将 TDA 焦油溶解在有机溶剂中，形成均匀的分散体系，在温度为 120℃~190℃ 和表压为 -0.096MPa 下进行蒸馏，得到 m-TDA 和溶剂的混合物，再通过精馏方法将 m-TDA 和溶剂的混合物中分离出 m-TDA。该方法 m-TDA 的回收率可达 70%，溶剂回收率也达 99% 以上。

3.2 薄膜蒸发工艺

薄膜蒸发工艺是在真空条件下，通过用薄膜蒸发器蒸发焦油来回收 TDA。2012 年，上海 BASF 公司提出采用刮膜蒸发工艺回收焦油中 m-TDA 的工艺，将甲苯二胺焦油在带旋转刮板的薄膜蒸发器内加热蒸发，刮板使焦油均匀地分布于蒸发器的器壁上，形成薄膜有利于 m-TDA 的蒸发^[15]。中国专利 CN103896780B^[15]对薄膜蒸发工艺采用的薄膜蒸发器及其操作进行了具体描述。经过薄膜蒸发浓缩后，TDA 含量为 2~5 wt% 焦油由薄膜蒸发器底部排出。针对经过常规蒸馏工艺处理的 TDA 焦油，该

方法可以进一步回收焦油中约 40~50 wt% 的 m-TDA, 该工艺的主要消耗在于电耗, 电耗为 500-600 kW/ t TDA。中国科学院过程所白芳等^[5]利用美国 POPE 科学公司的刮膜蒸发器, 考察了压力、温度、转速、滴速对焦油中邻、间位甲苯二胺含量的影响, 通过正交实验优化工艺条件。结果表明, 优化的分离条件为温度 200℃、压力 15 kPa、转速参数 30 r/min、进料速率 1.5mL/min, 该条件下能够分离得到较多甲苯二胺。

不论是夹带剂蒸馏或者薄膜蒸发工艺, 都面临相同的问题和难点, 蒸发浓缩后焦油流动性减小, 粘度增加, 表面板结固化, 堵塞装置出口, 导致 TDA 不能够连续蒸发, 同时蒸馏往往是高温下进行, 也存在 TDA 进一步缩合生成焦油的问题, 此外蒸馏操作能耗相对偏高, 影响此类方法的经济效益。

3.3 吸附分离工艺

针对传统蒸馏工艺能耗高和 TDA 进一步缩合等缺点, 研究人员将目标瞄向了吸附分离技术。吸附分离是采用吸附剂实现 m-TDA 和焦油重组分分离的一类方法。2010 年, 兰州理工大学李贵贤等人^[11,16]提出了以分子筛为吸附剂的甲苯二胺焦油处理工艺, 考察了以 13X 分子筛为吸附剂, 无水乙醇作为溶剂和脱附剂时, 通过考察吸附温度、解析温度、停留时间、吸附剂用量等因素对 m-TDA 回收率的影响。发现在最佳分离条件下, 对甲苯二胺焦油中的 TDA 回收率可以达到 70.56%。吸附分离工艺相比之前的蒸馏工艺具有成本低、易与现有装置集成改造等特点, 是一种比较有前景的方法。2013 年, 丰源环保公司专利 CN 203222566U^[17]开发的一种 TDA 焦油回收系统, 焦油首先在溶解池中溶解, 来自溶解池的原料浆液经活性炭塔吸附脱色, 再通过两个装有双功能树脂的树脂塔交替进行吸附和脱附操作, 脱附液经过调节 pH 值后, 在蒸馏装置中分离出高纯度 TDA。吸附分离工艺相比夹带剂蒸馏或者薄膜蒸发等蒸馏工艺具有成本低、易与现有装置集成改造等特点, 是一种比较有前景的方法。但有机液固相吸附, 不同于气固相分离和水相吸附分离过程, 其吸附分离理论多为竞争性吸附, 除关注于材料的吸附容量等参数之外, 如何改善材料的吸附选择性, 是甲苯二胺焦油吸附分离的一个重要课题。

4 焦油加氢工艺

无论蒸馏和吸附分离工艺均属于物理方法, 只是从 TDA 焦油中回收游离 m-TDA 组分。占焦油总量 70wt% 以上的焦油重组分的处理才是焦油资源利用的关键。2017 年, BASF 欧洲公司提出了催化氢化 TDA 焦油的方法^[18,19]。该工艺是利用 Ni、Co、Pd、Pt 等负载型金属基催化剂, 将 TDA 焦油中的 TDA 和重组分部分转化为甲基环己胺和甲基环己二胺, 可以代替 TDA 作为稀释剂, 从而可以从 TDA 焦油中移出 TDA 而不损害其流动性或粘度, 也可以进一步考虑分离上述价值产物。以 5 wt% Ru/ZrO₂ 为催化剂时, 在 190 °C 下反应 24 h, 焦油中 TDA 转化率为 95%, 重组分转化率为 69%, 目标产物甲基环己胺和甲基环己二胺总收率为 47%。该方法一方面针对 TDA 芳环的氢化, 另一方面, 它还通过氢解来减小高沸点多胺的尺寸, 将焦油中高粘度高沸物可以转化为中沸物或低沸物, 它们可以替代 m-TDA 为 TDA 焦油提供必要的流动性。因此, m-TDA 可以在氢解后从 TDA 焦油中移出而不会使得焦油的流动性减弱。但是焦油加氢工艺不仅反应条件苛刻 (温度 120~270 °C, 压力 60~300 bar), 同时产物组成复杂, 如 Ru 基催化剂的产物分布如表 1 所示。

表1焦油加氢产物分布

Table 1 Product Distribution of TDA tar hydrogenation

X(高沸物)	X(TDA) [%]	相应的产物组成						
		高沸物 [%]	TDA [%]	甲基环己二胺 [%]	甲基环己胺 [%]	甲苯胺 [%]	低沸物 [%]	中沸物 [%]
5%Ru/ZrO ₂ +3h@170℃	15%	51%	12%	14%	4%	0%	1%	8%
5%Ru/ZrO ₂ +2h@170℃	18%	58%	9%	17%	5%	0%	2%	9%
5%Ru/ZrO ₂ +3h@190℃	27%	77%	6%	20%	9%	1%	3%	10%
5%Ru/ZrO ₂ +2h@190℃	32%	81%	5%	21%	10%	0%	4%	12%
5%Ru/ZrO ₂ +19h@190℃	69%	95%	1%	26%	21%	0%	8%	21%

注: X 表示转化率。Note: X represents the conversion rate.

5 结论

TDA 焦油资源化利用对于 TDI 产业的绿色化高质量发展具有非常重要的意义。国内外对 TDA 焦油的形成原因和分子构成缺乏清晰的认识,尤其是对焦油重组分的认识不足,其成为制约 TDA 焦油利用的关键因素之一。通常人们将 TDA 焦油的构成分为轻组分和重组分两部分。针对焦油重轻组分 m-TDA 的回收,研究人员在夹带剂蒸馏、薄膜蒸发、吸附分离等方面进行了探索研究,蒸馏工艺存在能耗高、TDA 产物回收低、TDA 易发生缩合等缺点,吸附分离工艺具有成本低、易与现有装置集成改造等特点,吸附材料选择与分离工艺优化是一个重要课题。对于焦油中沸点较高的重组分,BASF 欧洲公司的焦油加氢工艺,通过氢解来降解高沸点组分,加氢工艺反应条件苛刻,产物组成分布复杂,但通过降解实现高沸点重组分资源化利用是一种重要的发展方向。

参考文献

- [1] 李贵贤,张义新,陈林晓,等. 甲苯二胺焦油中 m-TDA 的回收工艺研究[J]. 聚氨酯工业, 2010, 25 (2): 29-32.
- [2] 杨英朝,李晓明,蒙鸿飞,等. 二硝基甲苯氢化焦油的分析研究[J]. 应用化工, 2014, 43 (10): 1916-1918+1921.
- [3] 李玉刚,杨霞,毛志红,等. 重量分析法测试 TDA 中焦油含量[J]. 化学工程师, 2007 (4): 31-33.
- [4] 白芳,华超,陆平. 一种用于焦油中邻、间位甲苯二胺化学分析方法: CN, 105203695A [P]. 2015-12-30.
- [5] 白芳,华超,陆平,等. 胺光气化法副产焦油中甲苯二胺分离回收及其鉴别[J]. 过程工程学报, 2016, 16 (4): 596-600.
- [6] 史本作,吴春生. TDI 生产过程中焦油的来源[J]. 化工管理, 2014, (6): 110-110.
- [7] 吕来军,张贵智. 氢化反应的影响因素及对后续产品的影响[J]. 氮肥技术, 2008, 29 (4): 35-39.
- [8] Ábrahám J, Magyari M, Lakatos J. Formation of tars in the TDA-TDI synthesis and experimental study of its removal in the TDI recovery processes [J]. Materials Science and Engineering, 2015, 40 (1): 5-16.
- [9] Beckhaus H, Witt B, Zarnack U J, et al. Process for the separation of high-boiling materials from the reaction mixture generated during the production of diaminotoluene: US, 5728880 [P]. 1998-03-17.
- [10] Brady B L, Weymans G, Keggenhoff B. Process for separating mixtures of materials having different boiling points: US, 6359177B1 [P]. 2002-03-19.
- [11] 李玉刚,马建军,李春欣. 间位 TDA 回收工艺优化的研究[J]. 计算机与应用化学, 2008, 25 (10): 1240-1242.
- [12] 崔隽,李玉刚,郑世清. TDA 精制过程的研究与优化[J]. 聚氨酯工业, 2004 (2): 21-24.
- [13] 崔隽,李玉刚,郑世清. 甲苯二胺分离过程的新工艺研究[J]. 河北化工, 2004 (1): 28-30.
- [14] 赖聚,姜能,李邦贵,等. 从二硝基甲苯氢化焦油中回收间甲苯二胺的方法: CN, 104058973B [P]. 2014-09-24.
- [15] 于正一,李大鹏,贾培世,等. 从焦油中回收甲苯二胺的方法: CN, 103896780 [P]. 2014-07-02.
- [16] 李贵贤,李晓明,张义新,等. 一种二硝基甲苯氢化焦油中回收间位二氨基甲苯的方法: CN, 101875614A [P]. 2010-11-03.
- [17] 苏德水,寇建宗,孟凡伟,等. 二硝基甲苯氢化焦油回收系统: CN, 203222566U [P]. 2013-10-02.
- [18] A·兰格德奥利维拉, I·洛滕伯格, C·贝克托尔德,等. 氢化甲苯二胺(TDA)焦油的方法: CN, 109790104A [P]. 2019-05-21.
- [19] Lange de oliveira A, Lottenburger I, Bechtold C, et al. Process for hydrogenating toluenediamine (TDA): US, 20190241501A1 [P]. 2019-8-8.