

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07C 209/86 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480015939.X

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100384811C

[22] 申请日 2004.6.4

[21] 申请号 200480015939.X

[30] 优先权

[32] 2003.6.9 [33] KR [31] 10-2003-0036914

[86] 国际申请 PCT/KR2004/001346 2004.6.4

[87] 国际公布 WO2004/108656 英 2004.12.16

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.8

[73] 专利权人 韩华石油化学株式会社

地址 韩国首尔

[72] 发明人 韩基道 韩柱熙 郑畅模 申暎浩

都承会 韩基雨

审查员 王加松

[74] 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

代理人 周建秋 王凤桐

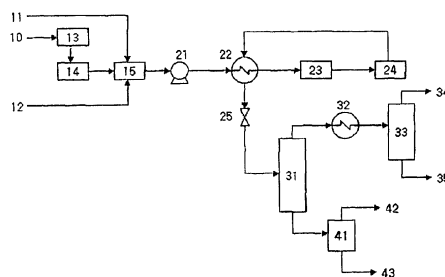
权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称

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

[57] 摘要

本发明披露了一种从 TDI 制备过程排放的高沸点焦油流体残渣中回收甲苯二胺的方法。当游离 TDI 从焦油残渣中分离回收之后，剩余的固体残渣在催化剂存在下，在接近水的临界点附近的液态区条件下，进行研磨、打浆和水解处理，制备甲苯二胺，然后所得甲苯二胺得到有效地回收。



1、一种从甲苯二异氰酸酯制备过程排放的高沸点焦油流体残渣中回收甲苯二胺的方法，该方法包括以下步骤：

a) 提供一种固体残渣，所述固体残渣是基本上降低高沸点焦油流体残渣中所含有的游离甲苯二异氰酸酯而得到的；

b) 将固体残渣磨成颗粒；

c) 将固体残渣颗粒与水调成浆料，在催化剂存在下，在压力为 40-250 个大气压、温度为 200-370℃的条件下，对浆料进行水解，制备甲苯二胺，所述水解条件维持在水临界点下的液相区之内；并且

d) 从水解处理的浆料中回收所得到的甲苯二胺。

2、如权利要求 1 所述的方法，其中，水解处理的条件是通过将浆料加压至 40-250 个大气压，然后在水临界点下的液态区内将浆料加热至 200-370℃而达到的。

3、如权利要求 1 所述的方法，其中，固体残渣颗粒大小为 1000 微米或更小。

4、如权利要求 1 所述的方法，其中，催化剂选自碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、及它们的组合所组成的组中。

5、如权利要求 4 所述的方法，其中，碱金属为钠或钾。

6、如权利要求 1 所述的方法，其中，步骤 d)包括：

对水解处理过的浆料进行降温降压，然后在蒸馏塔中分离成第一气相塔顶馏分和第一塔底馏分，所述第一气相塔顶馏分含有水蒸气和轻质气态组分，所述第一塔底馏分含有甲苯二胺、用过的催化剂和其它焦油残渣；并且

通过减压蒸发，从第一塔底馏分中分离并回收所述甲苯二胺。

7、如权利要求 6 所述的方法，其中，该方法还包括将所述第一塔顶馏分与氧在氧化催化剂存在下进行反应的步骤。

8、如权利要求 7 所述的方法，其中，该方法还包括以下步骤：

将所述氧化处理过的第一塔顶馏分降温，然后在气液分离器中分离成第二塔顶气相馏分和第二塔底液相馏分；

将从第一塔底馏分回收甲苯二胺之后的剩余物与第二塔底馏分混合；并且

过滤所得混合物，得到含有催化剂的滤液，将该滤液循环用于所述水解反应。

9、如权利要求 8 所述的方法，其中，第二塔底馏分由冷凝水组成。

10、如权利要求 1 所述的方法，其中，浆料含有 0.1-50 重量%的固体残渣颗粒和 0.1-5.0 重量%的催化剂。

11、如权利要求 1 所述的方法，其中，浆料的 pH 值为 7 或更高。

12、如权利要求 1 所述的方法，其中，水解反应在反应器中进行，所述反应器选自由圆筒形反应器、塔式反应器、管式反应器、搅拌槽、流化床反应器、以及它们的组合所组成的组中。

13、如权利要求 12 所述的方法，其中，水解反应在串联或并联的两个或更多反应器内进行。

14、如权利要求 12 所述的方法，其中在反应器中的平均反应时间或停留时间在 0.1-60 分钟范围内。

15、如权利要求 6 所述的方法，其中，蒸馏塔的内部压力在 1-5 个大气压的绝对压力范围内，蒸馏塔上部的内部温度在 100-150℃范围内，下部的内部温度在 180-250℃范围内。

16、如权利要求 6 所述的方法，其中，减压蒸发器的内部压力在 0.01-1.0 个大气压的绝对压力范围内，内部温度在 100-320℃范围内。

17、如权利要求 7 所述的方法，其中，氧化催化剂选自由过渡金属/氧化铝催化剂、过渡金属/贵金属/氧化铝催化剂、及它们的组合所组成的组中；所述过渡金属/氧化铝催化剂在氧化铝载体上含有 0.01-10.0 重量%的过渡金属氧化物，所述过渡金属选自由钒、铬、锰、铜及其组合所组成的组中；所述过渡金属/贵金属/氧化铝催化剂以所述过渡金属/氧化铝催化剂为基础，还含有 0.01-1.0 重量%的贵金属，所述贵金属选自由铂、银、铑、钯、钇、金及其组合所组成的组中。

18、如权利要求 6 所述的方法，其中，水解处理过的浆料在进入蒸馏塔之前减压至 1-30 个大气压。

19、如权利要求 1 所述的方法，其中，固体残渣是通过减压蒸发或薄膜蒸发从高沸点焦油流体残渣中去除游离甲苯二异氰酸酯而得到的。

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

技术领域

本发明是关于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，更具体地说，本发明是关于一种从甲苯二异氰酸酯制备过程中蒸馏塔底部排放的高沸点焦油残渣中回收甲苯二胺的方法，其中，将高沸点焦油残渣中含有的游离甲苯二异氰酸酯分离和回收之后，在催化剂存在下、在接近水的临界点的高温下、在比该温度的蒸汽压更高的压力下（即水的液态区），对所得固体残渣进行水解，制备甲苯二胺，然后高收率地回收制得的甲苯二胺。通过循环使用在甲苯二胺回收过程中所用的水和催化剂，本发明还涉及经济效益和环境友好性。

背景技术

陆地掩埋或海洋投弃的便利性和经济性优势使之成为处理液体或固体工业废弃物的最具吸引力的方法。但由于陆地掩埋或海洋投弃存在着诸如造成土壤和海洋污染等严重问题，因此针对工业发展和扩大的日益严格的法规已经实施。预计关于环境污染的各种国际协议的执行以及可用掩埋点的耗尽将迫使上述投弃方法不久即将被放弃。

废物在高温下燃烧分解的焚化法已经成为一种替代陆地掩埋或海洋投弃的有效方法，对于处理固体废物尤其如此。但焚化法在经济性方面的缺点是：焚化炉通常在 1000℃ 或更高温度下操作，这需要高昂的操作费用，另外，由于高温燃烧过程生成二次污染物，包括氮氧化物(NO_x)、硫氧化物(SO_x)、二恶英等，还需要其它设备来去除它们。

因此需要一种方法来避免传统掩埋法和焚化法存在的问题。最近的研究集中于从废物中回收可再度使用的物质，以及将废物转化为新的可用物质，

以保护环境，并最大化利用资源。

甲苯二异氰酸酯 (TDI)是一种重要的工业原料，用于生产聚氨基甲酸酯。TDI 是由甲苯二胺通过光气化作用而生成的。结果是在产品混合物中存在多种化合物（比如 TDI，反应中间体、氯化氢、光气、其它副产物、反应溶剂等）。

通常利用蒸馏塔从产品混合物中分离和净化 TDI。从蒸馏塔底部排放高沸点残渣，高沸点残渣在室温下为具有一定可流动性的焦油态，并含有大量的 TDI、副产物和各种杂质。

水解法处理 TDI 制备过程产生的焦油废料是本领域众所周知的技术。例如，水解是在 350℃或更低温度下、在气液状态或液态下进行的，并且添加氨水溶液、含有诸如碱土金属氢氧化物的碱类水溶液或含有诸如无机或有机酸的酸类的水溶液。在低至 1-5 个大气压的压力下，200-400℃的过热蒸汽也可用于水解。对焦油来说，它在 100℃或更低温度下，由于其低沸点组分比如甲苯二异氰酸酯含量高而显示流动性，故可以用超临界水或亚临界水进行有限的分解。

US 3,331, 876、DE 2942678 和 1962598 以及日本特开昭 58-201751 披露了间歇式方法，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 披露了一种水解技术，其中，焦油废料是在 170-230℃、25-50 个大气压下，在连续或半连续的逆向混合反应器中进行水解的。但是，这种方法存在的问题是，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比如渗透、扩散速度等的限制，因此不仅过程时间延长了，而且还需要更大的处理设施。

在 US6,255, 529 和韩国专利 2001-1488 中, 超临界水或高温高压下接近临界态的水被用作焦油废料进行水解的介质。具体来说, US 6,255, 529 披露了一种用高温水对 TDI 进行水解的方法。但是这种方法并不经济实用, 因为含有高含量游离 TDI 的流体焦油被水解了。而且, 当该方法应用于用本发明薄膜蒸馏设备去除了低沸点残渣的焦油时, 由于缺少催化剂, 该方法向甲苯二胺的转化率很低。

韩国专利 2001-1488 披露了一种方法, 其中用氨水作为焦油废料的水解催化剂, 在 350-600℃、218-400 个大气压下在超临界水中进行水解。在这种高温条件下, 部分制得的 TDI 被热分解或氧化为一种非目的产品苯二胺。另外, 需要大量氨水作为催化剂, 用量为两倍焦油重量。而且, 氨与水解过程通常会产生的二氧化碳结合, 形成碳酸氢铵、碳酸铵和有机聚胺盐。然后, 这些化合物转化为复合水合物盐类, 作为设备继续操作的阻碍物。另外, 在回收 TDI 的过程中, 这些复合水合物会污染产品, 或与最终废料混合排放出来形成二次环境污染。氨水的使用可使得最终废料中引入氨或胺盐, 增加了滤液或废水中的氮浓度, 导致产生环境污染。而且处理设备还遭受与氨水有关的多种问题。用氨水溶液时, 因其用量大, 故需要大规模的处理设备, 因高温高压而需要使用很昂贵的特殊设计的设备。超临界水不仅导致设备腐蚀, 还降低了多种盐类的溶解度, 堵塞设备管线。

除了上述提到的方法之外, 从流体焦油中回收甲苯二异氰酸酯还可采用薄膜式蒸发器或旋转蒸发制粒机, 其中含有游离甲苯二异氰酸酯的流体焦油在 250℃、10 毫米汞柱的高温减压条件下进行再处理。再处理之后剩下的固体废料进行掩埋或烧弃。但是, 固体废料中发现含有大量的可通过水解转化成甲苯二异氰酸酯的成分。而且, 固体废料的烧弃或掩埋与世界环境保护政策背道而驰。

如上所述, 从甲苯二异氰酸酯制备过程生成的焦油中回收甲苯二胺的传

统方法存在的问题包括：由于在 250℃或更低温度下的传质阻力，导致反应活性差；由于使用不合适的催化剂而生成盐类；使用过量的水；废水或废弃物中含有的氮成分导致二次污染；反应时间延长；甲苯二胺在 400℃或更高温度下热解。传统方法成本也高，其原因在于：由于焦油残渣中含有的游离甲苯二异氰酸酯并没有充分地提取出来以保持残渣的流动状态，使得焦油残渣发生水解，工艺过程中制备的一部分甲苯二异氰酸酯可转化为甲苯二胺。

发明内容

为了达成本发明，本发明人对从 TDI 制备过程排放的高沸点焦油流体残渣回收甲苯二胺作了细致深入的研究，研究发现，在从高沸点焦油流体残渣中回收游离 TDI 之后所剩余的固体残渣含有大量的低聚物，研究结果还建立了一种新的方法，其中低聚物被水解为甲苯二胺，所得甲苯二胺可有效地回收。另外，产生的废水和其它废料（比如用过的催化剂）可在此过程中进行循环使用。

因此，本发明的一个目的是提供一种从 TDI 制备过程排放的高沸点焦油流体残渣中以高产率回收甲苯二胺的方法。

本发明的另一个目的是提供一种回收甲苯的方法，该方法能够循环使用在回收甲苯二胺过程中生成的用过的催化剂和水，使得该方法具有环境友好和经济实用的优点。

根据本发明的一个实施方式，提供了一种从甲苯二异氰酸酯制备过程排放的高沸点焦油流体残渣中回收甲苯二胺的方法，该方法包括以下步骤：

- a) 提供一种固体残渣，所述固体残渣是基本上降低高沸点焦油流体残渣中所含有的游离甲苯二异氰酸酯而得到的；
- b) 将固体残渣磨成颗粒；
- c) 将固体残渣颗粒与水调成浆料，在催化剂存在下、压力为 40-250 个

大气压、温度为 200-370℃的条件下，对浆料进行水解，制备甲苯二胺，所述水解条件维持在水临界点下的液相区之内；并且

d) 从水解处理的浆料中回收所得到的甲苯二胺。

优选通过在水临界点下的液相区之内将浆料加压至 40-250 个大气压并加热至 200-370℃，达到水解条件。另外，浆料温度的提高可通过与前面水解处理步骤所得的浆料进行热交换，这样更经济，然后进行额外的加热。根据本发明的优选实施方式，步骤 d)包括：使水解处理过的浆料降温降压，然后在蒸馏塔中进行分离，得到含有水蒸气和轻质气态组分（比如低沸点有机物、二氧化碳、氨等）的第一气相塔顶馏分以及含有甲苯二胺、用过的催化剂和其它焦油残渣的第一塔底馏分，然后通过加压蒸发作用，从第一塔底馏分中分离并回收所得到的甲苯二胺。

在本发明的另一个实施方式中，第一塔顶馏分与氧在氧化催化剂存在下进行反应，有效去除其中所含的污染物。另外，该实施方式还进一步包括使所述经氧化处理的第一塔顶馏分进行降温，然后在气液分离器中进行分离，得到第二气态塔顶馏分和第二液态塔底馏分（通常由冷凝水组成）；将残渣或从第一塔底馏分回收甲苯二胺之后的残余物与第二塔底馏分进行混合；将混合物进行过滤，得到含有催化剂的滤液，将该滤液循环使用于所述水解反应，这样，在甲苯二胺回收之后所残余的废水和用过的催化剂就可以得到再次使用，因而保证了经济性。

在本发明中，TDI 制备过程排放的高沸点焦油流体残渣中的游离 TDI 被去除或基本减少之后，剩余的固体残渣在催化剂存在下，在温度和压力接近于水临界点的液态区条件下，进行水解。作为反应结果，可用作制备甲苯二异氰酸酯原料的甲苯二胺的回收率约为固体残渣用量的 55-85 重量%。另外，根据本发明，水解反应之后残余的废水和用过的催化剂可以得到循环利用，这样，与传统方法相比，最后排放的固体废料量可减少 80-95 重量%。

特别是,由于使用了不会引起环境污染的碱金属氢氧化物和/或碱金属碳酸盐作为水解催化剂,因此本发明最终固体废料不会加重对环境的负面影响。

因此,本发明对废水和用过的催化剂进行循环使用,并可回收甲苯二胺,因此经济实用而且环境友好。

附图说明

图1是说明通过处理由本发明中一个实施方式所述的甲苯二异氰酸酯制备过程所排放的高沸点焦油流体残渣变成的固体残渣,回收甲苯二胺的过程示意图;

图2是说明通过处理由本发明中另一个实施方式所述的甲苯二异氰酸酯制备过程所排放的高沸点焦油流体残渣变成的固体残渣,循环使用水解过程所用的催化剂和水,回收甲苯二胺的过程示意图。

具体实施方式

在本发明中,从高沸点焦油流体残渣分离和回收游离 TDI 后剩余的固体残渣进行研磨和打浆,然后在催化剂存在下、在接近水临界点的温度、大于相应温度下蒸汽压的压力下(即在液态区内),对浆料进行水解,从而以高收率制备并回收甲苯二胺。另外,甲苯二胺回收之后剩余的废水和用过的催化剂能够被有效地循环使用。

由 TDI 制备过程的副反应生成的高沸点焦油流体残渣在 TDI 净化蒸馏塔内不会被蒸发。例如,这种高沸点焦油残渣即使在 200℃和 50 托时也不蒸发。从蒸馏塔底排放的高沸点焦油残渣中游离 TDI 重量百分含量为百分之几到百分之几十,通常为 20-40 重量%,因此为流动态。

根据本发明,游离 TDI 是从高沸点焦油残渣中通过分离法诸如减压蒸发和薄膜蒸发而得到回收的,剩下因游离 TDI 含量基本上降低至几百 ppm 水

平而缺少流动性的固体残渣。

以下将参考附图对从固体残渣中回收甲苯二胺的过程进行详细说明。

参考图 1，其中的示意图表明，根据本发明一个实施方式，通过处理从 TDI 制备过程排放的高沸点焦油流体残渣得到的固体残渣，回收甲苯二胺的过程。

在图 1 中，将固体残渣 10 研磨成颗粒，其目的是为了进行有效水解。为此，使用研磨器 13 和筛式分离器 14 将粒度调整至直径为 1000 微米或更小，优选为 100 微米或更小。

在混合器 15 中，颗粒与水 11 及水解催化剂 12 混合，进行打浆。这时，水解催化剂 12 应该起到促进存在于固体残渣中的有机物进行高效反应的作用，而基本不会导致设备腐蚀。为此，合适的水解催化剂应选自由碱金属氧化物、碱金属碳酸盐、及它们的组合所组成的组中。优选的碱金属为钠或钾。碳酸钠是最优选作为水解催化剂的，因其对设备的腐蚀最小。

浆料所含固体残渣颗粒的量优选为约 1-50 重量%，所含水解催化剂的量为约 0.1-5.0 重量%，优选为约 1.0-3.0 重量%。当 pH 值上升时，浆料中的水解反应加速。因此，浆料的 pH 值优选维持 7 或更高。

在进入水解步骤之前，用高压输送泵 21 将浆料加压至水不会转化为气体的水平（即约 40-250 个大气压）。另外，还需要升温，以充分水解。本发明中，加压的浆料加热至约 200~370℃。因为达到这个温度需要很多热能，因此加压的浆料通过换热器 22，新浆料可在其中通过与前面水解步骤得到的水解处理过的高温浆料流进行换热而得到加热，然后用加热器 23 进行额外加热以达到需要的水解温度（即 200-370℃）。由于最大限度使用前面步骤产生的能量，因而可达到一定的经济性。

然后得到的浆料在反应器 24 中进行水解。可采用任意类型的反应器，本发明对此并无限制。例如圆筒形反应器、塔式反应器、管式反应器、搅拌

槽和/或流化床反应器均可。使用时，可以同时用两种或更多种类型反应器串联或并联。

如上所述，水解温度和压力分别在约 200-370℃和 40-250 个大气压范围内。水解反应优选在约 280-320℃的温度和 100-200 个大气压的压力下进行。更高的反应温度可促进反应介质和焦油之间的传质，从而使反应速度更快。

然而在过高的温度下，由水解制备的甲苯二胺的甲基部分受热分解生成诸如苯二胺之类的副产品，降低了甲苯二胺的产率。

在本发明中，水解反应需在水临界点下的液态区域内进行，这一点很重要，这是因为超临界水的溶解性急剧下降，在超临界条件下催化剂不能发挥其作用。在反应器内的平均反应时间或停留时间根据浆料的性质、固体残渣量等因素而决定，通常在约 0.1-60 分钟的范围，优选约 1-5 分钟。

温度相对较高的水解处理过的浆料从反应器 24 排放出来，进入换热器 22，水解处理过的浆料在其中得到冷却（比如约 80-200℃），而其热量则传递给后面进入换热器 22 的新浆料。在冷却浆料进行回收其中的甲苯二胺之前，最好用减压阀降低浆料的压力（例如降至 1-30 个大气压）。

根据这个实施方式，如图 1 所示的甲苯二胺回收装置，包括蒸馏塔 31 和减压蒸发器 41。冷却减压的浆料在蒸馏器 31 中分离，然后分别放出第一气态塔顶馏分和第一塔底馏分。第一塔顶馏分含有水蒸气和轻质气态组分（比如低沸点有机物、反应产物如二氧化碳和氨等）。这里所用的词汇“低沸点有机物”是指沸点低于 100℃的有机化合物。优选用冷凝器 32 进行降温冷凝至约 0-80℃之后，将第一塔顶馏分打入到气液分离器 33，因此第一塔顶馏分分离成气体 34 和废水 35，最后排放掉。

另外，从蒸馏塔 31 下部放出的含有甲苯二胺、用过的催化剂及其它焦油残渣的第一塔底馏分进入减压蒸发器 41，在其中甲苯二胺以气态物流 42 得到回收，同时用过的催化剂和其它焦油残渣凝固并以固态物流 43 排放掉。

至于蒸馏塔 31 的条件，其内部压力优选在约 1-5 个大气压（绝对压力）范围内，上部的内部温度约为 100-150℃，下部的内部温度约为 180-250℃。减压蒸发器的内部压力和温度分别优选控制在约 0.01-1.0 个大气压（绝对压力）和约 100-320℃，以阻止甲苯二胺热解并改善纯化效果。

图 2 是说明根据本发明另一个实施方式，通过对 TDI 制备过程排放的高沸点焦油流体残渣进行水解处理，并循环使用催化剂和用过的水，回收甲苯二胺的示意图。

如同图 1 所示的实施方式一样，本实施方式从固体残渣 110 开始，即从 TDI 制备过程排放的流态、高沸点焦油残渣中回收所含的游离 TDI 之后的残余物。固体残渣 110 用研磨器 113 和筛式分离器 14 研磨成 1000 微米或更小的颗粒，优选 100 微米或更小。在浆料混合器 115 中，焦油残渣颗粒与一种混合物进行打浆，该混合物是由催化剂混合器 145 提供的由水 111 和水解催化剂 112 组成的水溶液态混合物。因此，进入浆料混合器 115 的混合物（水和催化剂的混合物）是组合了从外部（图上未标出）新提供的水 111 和催化剂 112 的混合物与从前面过程循环利用的含催化剂滤液。本实施方式中的水解催化剂和浆料的固体残渣量、催化剂用量以及 pH 值范围均与图 1 所示的实施方式一样。

与图 1 所示的实施方式一样，用高压泵 121 对浆料加压，然后在换热器 122 中与来自前面反应器 124 中水解过程的水解处理过的浆料进行热交换，接着在加热器 123 中进行额外加热，然后在反应器 124 中进行水解处理。水解反应器 124 采用与图 1 中反应器 24 相同的操作条件。

图 2 所示的实施方式的特征在于从第一塔顶馏分氧化去除污染物，同时循环使用甲苯二胺回收过程排放的用过的催化剂和废水。

如图 2 所示，水解处理过的浆料流过换热器 122 和减压阀 125，进入蒸馏塔 131，其间浆料在换热器 122 中降温冷却，通过减压阀 125 降压。在蒸

馏塔 131 中，浆料分离成含有水蒸汽和轻质气态成分（例如低沸点有机物、反应产物如二氧化碳和氨等）的第一气相塔顶馏分和含有甲苯二胺、用过的催化剂和其它焦油残渣的第一塔底馏分，各个馏分从蒸馏塔排出。

这样，由于在蒸馏塔的操作条件下，第一塔顶馏分不可避免地含有污染物比如低沸点有机物和氨，所以需要去除这些污染物，降低废水的污染程度，以便后续排放。

为此，如图 2 所示，在氧化催化剂存在下，第一塔顶馏分在供有氧气 136 的反应器 138 中进行氧化。反应器 138 优选在约 100-250℃ 的温度和与蒸馏塔相同的压力即约为 1-5 个大气压（绝对压力）的条件下操作。

氧化反应的结果是，去除了污染物的第一塔顶馏分用冷凝器 132 进行降温，并进入气液分离器 133。在气液分离器 133 中，所得到的第一塔顶馏分分离成第二塔顶馏分和第二塔底馏分。第二塔顶气相馏分 134 从气液分离器 133 的上部放出，同时第二塔底液相馏分进入冷凝回收槽 137。第二塔底馏分通常是由冷凝水组成，由于通过氧化反应已充分去除了其中的有机物，因此该冷凝水可再次使用。

另外，从蒸馏塔 131 下部放出的含有甲苯二胺、用过的催化剂和其它焦油残渣（具体来说，即经水解反应未转化为甲苯二胺的聚合物）的第一塔底馏分进入减压蒸发器 141，在其中甲苯二胺以气态物流 142 得到回收，剩余物与浆料混合器 146 中的第二塔底馏分混合。所得混合物在催化剂再生器 144 中进行过滤，得到的含有催化剂的滤液循环进入催化剂混合器 145。浆料残渣作为废料 143 得到处理。

蒸馏塔 131 和减压蒸发器 141 的内部压力和温度与图 1 所示的实施方式相同。

另外，反应器 138 装有氧化催化剂。合适的催化剂在氧化铝载体上含有 0.01-10.0 重量%的过渡金属氧化物作为催化活性成分。更优选的情况是，过

渡金属选自钒、铬、锰、铜及其组合所组成的组中。该过渡金属/氧化铝催化剂还可以含有 0.01-1.0 重量%贵金属，所述贵金属选自铂、银、铑、钯、钌、金及其组合所组成的组中。氧化催化剂可用过渡金属/氧化铝催化剂与过渡金属/贵金属/氧化铝催化剂的组合。

通过下列实施例的说明，可更好地理解本发明，但并不能理解为对本发明的范围限制。

对比例 1

甲苯二胺光气化生成 TDI 过程的副反应得到的焦油残渣在旋转蒸发造粒机中，在 260℃和 10 毫米汞柱下处理约 1 小时，去除包括 TDI 在内的低沸点物质。分析得到的固体残渣，其中的游离 TDI 含量为 500ppm 或更少，并且固体残渣不具备流动性。

将固体残渣研磨成 100 目或更小的颗粒之后，与水以 200: 600 的重量比进行混合。含水混合物提供给由预热器和管式反应器组成的连续反应设备，如图 1 所示。水解反应在 400℃和 250 个大气压下进行 1 分钟，然后骤冷。反应产物的分析数据及反应条件见下表 1。

对比例 2

进行与对比例 1 相同的水解反应，但反应时间从 1 分钟延长为 5 分钟。反应产物的分析数据及反应条件见下表 1。

对比例 3

进行与对比例 1 相同的水解反应，但反应温度从 400℃增加为 460℃。

反应产物的分析数据及反应条件见下表 1，从表 1 可以看出产品 1,3-苯二胺的含量为 2%。

对比例 4

进行与对比例 1 相同的水解反应，但用 3 重量%的氢氧化钠水溶液代替水。反应产物的分析数据及反应条件见下表 1。用无机元素分析仪测定发现，水解产物含有 30ppm 的铬和 50ppm 的钼，这表明在完成反应后可能有盐类沉积在反应器内。

实施例 1

使用与对比例 1 相同的设备和高沸点焦油残渣。将 200 克固体残渣分散于 600 克 5 重量%的碳酸钠水溶液中，然后在 300℃和 100 个大气压下进行水解反应 1 分钟。反应产物的分析数据及反应条件见下表 2。用与对比例 4 中相同的分析仪测定发现，水解产物含有 5ppm 的铬和 7ppm 的钼。

实施例 2

进行与实施例 1 相同的步骤，不同的是，使用 3 重量%的碳酸钠水溶液代替了 5 重量%的碳酸钠水溶液。反应产物的分析数据及反应条件见下表 2。

实施例 3

从实施例 2 所得的分解混合物中回收水，向水中加入碳酸钠至浓度为 3 重量%。使用该水溶液进行和实施例 2 相同的水解处理，但反应时间维持 5 分钟。反应产物的分析数据及反应条件见下表 2，证明回收水对反应没有负面作用，因此具有经济效果。

实施例 4

进行与实施例 1 相同的步骤，不同的是，固体残渣以 200: 800 的重量比分散于 3 重量%的碳酸钠水溶液中，并且水解反应在 320℃进行。反应产物

的分析数据及反应条件见下表 2。用与对比例 4 中相同的分析仪测定发现，反应产物含有 3ppm 的铬和 5ppm 的铝。

实施例 5

进行与实施例 1 相同的步骤，不同的是，固体残渣以 200: 800 的重量比分散于 3 重量%的氢氧化钾水溶液中，并且水解反应在 320℃进行。反应产物的分析数据及反应条件见下表 2。

实施例 6

进行与实施例 1 相同的步骤，不同的是，固体残渣以 200: 800 的重量比分散于 3 重量%的碳酸钾水溶液中，并且水解反应在 320℃进行。

反应产物的分析数据及反应条件见下表 2。

实施例 7

在氧化催化剂存在下，将实施例 3 中回收的水在 125℃、大气压力下，在固定床反应器中与氧进行氧化反应，以去除其中残余的有机物和氨。催化剂包括浸渍有 5.0 重量%氧化锰和 0.05 重量%铂的铝载体。经测定，水中有机物的初始浓度以有机碳的总量为基础计，为 3000 毫克/升，水中氨的浓度为 2000 毫克/升。去除效果很好，有机物的去除率达到 97%，氨的去除率达到 94%。

表 1

	对比例			
	1	2	3	4
催化剂	-	-	-	NaOH
催化剂浓度(重量%)	-	-	-	3
水与颗粒的重量比	3	3	3	3
反应时间 (分钟)	1	5	5	1
反应温度 (°C)	400	400	460	400
反应压力 (大气压)	250	250	250	250
TDA ¹ 产率 (%)	20	25	21	55
BDA ² 在产物中的含量 (%)	-	-	2	-
铬含量 (ppm)	-	-	-	30
钼含量 (ppm)	-	-	-	50
备注	-	-	盐类沉积	-

表 2

	实施例					
	1	2	3	4	5	6
催化剂	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	KOH	K ₂ CO ₃
催化剂浓度(重量%)	5	3	3	3	3	3
水与颗粒的重量比	3	3	3	4	4	4
反应时间 (分钟)	1	1	5	1	1	1
反应温度 (°C)	300	300	300	320	320	320
反应压力 (大气压)	100	100	100	100	100	100
TDA ¹ 产率 (%)	75	78	81	85	75	73
BDA ² 在产物中的含量 (%)	-	-	-	-	-	-
铬含量 (ppm)	5	-	-	3	-	-
钼含量 (ppm)	7	-	-	5	-	-
备注	-	-	循环水再次用于水解反应	-	-	-

¹ 甲苯二胺² 苯二胺

工业实用性

在本发明中，从 TDI 制备过程排放的高沸点焦油流体残渣中去除游离 TDI 之后，残余的固体焦油残渣在催化剂存在下，在接近水临界点的液态区条件下进行水解反应。作为反应结果，甲苯二胺，即一种甲苯合成原料，能够得到回收，回收率为固体残渣用量的 55-85 重量%。当然，回收的甲苯二胺可用于制备 TDI。根据本发明，水解后放出的废水和用过的催化剂也能够被循环使用，因此与传统方法相比，最终丢弃的固体废料减少了 80-95 重量%。因此，由于本发明既可回收甲苯二胺，又可循环使用已用过的水和催化剂，所以本发明既经济实用又环境友好。

尽管为了说明目的，本发明披露了优选实施方式，但本领域技术人员应该理解，在不偏离所附权利要求书中披露的发明范围和主旨的条件下，存在多种修改、添加和替代的可能性。

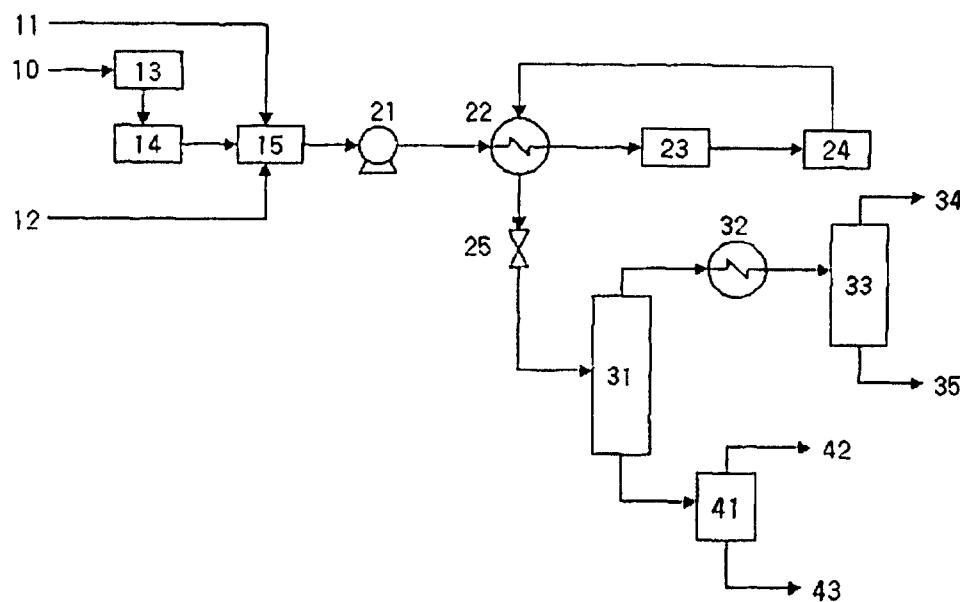


图 1

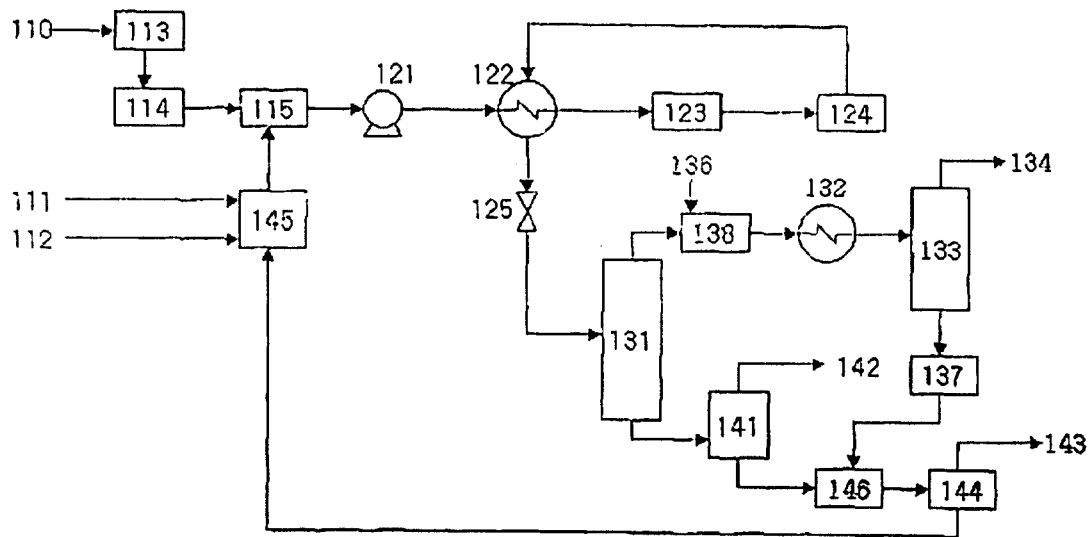


图 2