



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110511132 A

(43)申请公布日 2019.11.29

(21)申请号 201910890181.2

(22)申请日 2019.09.20

(71)申请人 兰州理工大学

地址 730050 甘肃省兰州市七里河区兰工
坪路287号

(72)发明人 赵鹞 杨振国 高懂儒 范宗良
李贵贤

(74)专利代理机构 西安汇恩知识产权代理事务
所(普通合伙) 61244

代理人 张伟花

(51)Int.Cl.

C07C 51/00(2006.01)

C07C 63/24(2006.01)

B01J 27/232(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种用白云石作为催化剂的TDI残渣水解方
法

(57)摘要

本发明提供了一种用白云石作为催化剂的TDI残渣水解方法,包括以下步骤:S1、将TDI的固体残渣粉碎;S2、以乙二醇为反应介质,将TDI残渣加入,其中TDI残渣和乙二醇的质量比为1:20~1:25,然后加热回流,其中回流温度为180-200℃,回流时间为0.5~2h溶解TDI残渣,得TDI残渣乙二醇混合液;S3、向TDI残渣乙二醇混合液中加入白云石和氢氧化钠溶液进行水解反应;S4、将反应产物过滤、烘干和称量,计算其水解产率。本发明相对于传统的在超临界状态下TDI残渣分解的条件,本发明中TDI残渣分解的反应在温和的条件下就可以完成,降低了对设备的损耗同时也提高了设备的安全性,同时该方法的催化剂成本低廉且易常见,水解收率也相对于传统的高,便于TDI残渣的环保水解处理。

1. 一种用白云石作为催化剂的TDI残渣水解方法,特征在于:包括以下步骤:
 - S1、将TDI的固体残渣粉碎;
 - S2、以乙二醇为反应介质,将TDI残渣加入,其中TDI残渣和乙二醇的质量比为1:20~1:25,然后加热回流,其中回流温度为180-200℃,回流时间为0.5~2h溶解TDI残渣,得TDI残渣乙二醇混合液;
 - S3、向TDI残渣乙二醇混合液中加入白云石和氢氧化钠溶液在常压下进行水解反应;
 - S4、将反应产物过滤、烘干和称量,计算其水解产率。
2. 根据权利要求1所述的一种用白云石作为催化剂的TDI残渣水解方法,其特征在于,在S3中所述白云石具体为在800℃温度下经过3h煅烧处理。
3. 根据权利要求1所述的一种用白云石作为催化剂的TDI残渣水解方法,其特征在于,在S3中所述氢氧化钠溶液具体为5g氢氧化钠溶于20ml蒸馏水中制成。
4. 根据权利要求2所述的一种用白云石作为催化剂的TDI残渣水解方法,其特征在于, S3中的反应温度为90~100℃,反应时间为5~7h。

一种用白云石作为催化剂的TDI残渣水解方法

技术领域

[0001] 本发明属于TDI残渣水解技术领域,具体涉及一种用白云石作为催化剂的TDI残渣水解方法。

背景技术

[0002] TDI是甲苯二异氰酸酯的简称,TDI是制造聚氨酯的重要基础化工材料,由于TDI生产和投资大,科技水平高,因此也是国际上公认的“两大一高”产品,其产品广泛应用于家、建筑、汽车、涂料。聚氨酯为世界六大具有发展前途的合成材料之一,具有耐磨、耐低温、耐油和耐臭氧等功能,近年已在我国取得了快速发展。甲苯二异氰酸酯(TDI)作为聚氨酯工业主要原料之一,由于其本身具有的优异性能和广泛用途,已成为异氰酸酯化合物中应用广泛的品种之一。

[0003] 间苯二甲酸主要应用于不饱和聚酯树脂、PET共聚树脂、醇酸树脂等应用领域。我国不饱和聚酯树脂的消费量达44万吨,其中间苯二甲酸型不饱和聚酯约为5万吨,约需间苯二甲酸1万吨。

[0004] 在合成TDI的反应过程中TDI极易发生聚合反应生成一种主要由脲类化合物构成的焦油。这种焦油具有一定的热敏性,尤其是当焦油中所含有的TDI被蒸净的瞬间更容易发生膨化现象,即瞬间变成带有蜂窝状空隙的固体。目前,TDI生产过程中采用精馏塔将产品从塔顶蒸出,含有一定量TDI和焦油的塔釜残液从精馏塔底排出。在精馏塔的塔底也会由于操作温度高和停留时间长等原因进一步生成新的焦油。为了保证精馏塔底再沸器的连续稳定操作,必须在釜底焦油中至少保留50%TDI,否则再沸器很容易结焦堵塞,造成事故停车。

[0005] 但是,在甲苯二异氰酸酯制造工艺中,作为副产物产生焦油废弃物,而在过去,将其填埋或投入至海洋,从而导致土壤污染和水质污染。此外,错位废弃物的处理方法有焚烧法,而因焚烧时产生氮氧化物、硫氧化物、二噁英等引起仅次于填埋或投入至海洋的环境问题,影响TDI残渣的分解处理。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题在于针对上述现有技术的不足,提供一种用白云石作为催化剂的TDI残渣水解方法,以解决上述背景技术中提出的TD残渣处理会造成环境污染的问题。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:一种用白云石作为催化剂的TDI残渣水解方法,包括以下步骤:

[0008] S1、将TDI的固体残渣粉碎;

[0009] S2、以乙二醇为反应介质,将TDI残渣加入,其中TDI残渣和乙二醇的质量比为1:20~1:25,然后加热回流,其中回流温度为180-200℃,回流时间为0.5~2h溶解TDI残渣,得TDI残渣乙二醇混合液;

[0010] S3、向TDI残渣乙二醇混合液中加入白云石和氢氧化钠溶液进行水解反应;

- [0011] S4、将反应产物过滤、烘干和称量,计算其水解产率。
- [0012] 优选的,在S3中所述白云石具体为在800℃温度下经过3h煅烧处理。
- [0013] 优选的,在S3中所述氢氧化钠溶液具体为5g氢氧化钠溶于20ml蒸馏水中制成。
- [0014] 优选的,S3中的反应温度为90~100℃,反应时间为5~7h。
- [0015] 本发明与现有技术相比具有以下优点:
- [0016] 本发明相对于传统的在超临界状态下TDI残渣分解的条件,本发明中TDI残渣分解的反应在温和的条件下就可以完成,降低了对设备的损耗同时也提高了设备的安全性,同时该方法的催化剂成本低廉且易常见,水解收率也相对于传统的高,其水解产率可达到69%,其水解产物中还有TDI这一高工业价值的原材料。可以更大程度的实现废物再利用再回收,便于TDI残渣的环保水解。

具体实施方式

[0017] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0018] 实施例1,本发明提供一种技术方案:一种用白云石作为催化剂的TDI残渣水解方法,包括以下步骤:

[0019] S1、称取称取粉碎后的5gTDI蒸馏残渣与100g乙二醇备用;

[0020] S2、以乙二醇为反应介质,将TDI残渣加入到装有搅拌器、回流冷凝管及温度计的容量为250mL的反应器中并加热回流,其中回流中期温度为180℃至体系沸腾,回流1.5h,回流结束后温度降至90℃,得TDI残渣乙二醇混合液;

[0021] S3、向TDI残渣乙二醇混合液中加入白云石和氢氧化钠溶液进行水解反应,其中,反应温度为90℃,反应时间为7h,白云石具体为在800℃温度下经过3h煅烧处理的,氢氧化钠溶液具体为5g氢氧化钠溶于20ml蒸馏水中制成;

[0022] S4、将反应产物过滤、烘干和称量,计算其水解产率为64%。

[0023] 对比例1,与实施例1不同的是,在S3中向TDI残渣乙二醇混合液中加入3g三乙四胺和20ml氢氧化钠溶液,然后同样的将反应产物过滤、烘干和称量,计算其水解产率为60%。

[0024] 对比例2,与实施例1不同的是,在S3中向TDI残渣乙二醇混合液中加入氢氧化钠溶液,同样的将反应产物过滤、烘干和称量,计算其水解产率为30%。

[0025] 将对比例1最后的水解产率与实施例1比较可得到,传统的三乙胺催化剂和氢氧化钠混合催化剂,尽管水解产率能达到60%,但是三乙胺比白云石的成本要贵很多,使用三乙胺催化剂增加了水解过程的成本投入,不方便大量使用;将对比例1最后的水解产率与实施例1比较可得到单独的氢氧化钠催化剂的水解产率只有30%,水解效率较低,不利于TDI残渣的水解处理。

[0026] 实施例2,本发明提供一种技术方案:一种用白云石作为催化剂的TDI残渣水解方法,包括以下步骤:

[0027] S1、称取称取粉碎后的5gTDI蒸馏残渣与110g乙二醇备用;

[0028] S2、以乙二醇为反应介质,将TDI残渣加入到装有搅拌器、回流冷凝管及温度计的

容量为250mL的反应器中并加热回流,其中回流中期温度为180℃至体系沸腾,回流1.5h,回流结束后温度降至90℃,得TDI残渣乙二醇混合液;

[0029] S3、向TDI残渣乙二醇混合液中加入白云石和氢氧化钠溶液进行水解反应,其中,反应温度为100℃,反应时间为7h,白云石具体为在800℃温度下经过3h煅烧处理的,氢氧化钠溶液具体为5g氢氧化钠溶于20ml蒸馏水中制成;

[0030] S4、将反应产物过滤、烘干和称量,计算其水解产率为69%。

[0031] 实施例3,本发明提供一种技术方案:一种用白云石作为催化剂的TDI残渣水解方法,包括以下步骤:

[0032] S1、称取称取粉碎后的5gTDI蒸馏残渣与120g乙二醇备用;

[0033] S2、以乙二醇为反应介质,将TDI残渣加入到装有搅拌器、回流冷凝管及温度计的容量为250mL的反应器中并加热回流,其中回流中期温度为180℃至体系沸腾,回流1.5h,回流结束后温度降至90℃,得TDI残渣乙二醇混合液;

[0034] S3、向TDI残渣乙二醇混合液中加入白云石和氢氧化钠溶液进行水解反应,其中,反应温度为100℃,反应时间为5h,白云石具体为在800℃温度下经过3h煅烧处理的,氢氧化钠溶液具体为5g氢氧化钠溶于20ml蒸馏水中制成;

[0035] S4、将反应产物过滤、烘干和称量,计算其水解产率为62%。

[0036] 实施例4,本发明提供一种技术方案:一种用白云石作为催化剂的TDI残渣水解方法,包括以下步骤:

[0037] S1、称取称取粉碎后的5gTDI蒸馏残渣与125g乙二醇备用;

[0038] S2、以乙二醇为反应介质,将TDI残渣加入到装有搅拌器、回流冷凝管及温度计的容量为250mL的反应器中并加热回流,其中回流中期温度为180℃至体系沸腾,回流1.5h,回流结束后温度降至90℃,得TDI残渣乙二醇混合液;

[0039] S3、向TDI残渣乙二醇混合液中加入白云石和氢氧化钠溶液进行水解反应,其中,反应温度为90℃,反应时间为5h,白云石具体为在800℃温度下经过3h煅烧处理的,氢氧化钠溶液具体为5g氢氧化钠溶于20ml蒸馏水中制成;

[0040] S4、将反应产物过滤、烘干和称量,计算其水解产率为59%。

[0041] 结合实施例1、2、3和4可得,在水解反应进行过程,反应温度为100℃,反应时间为7h的水解反应条件下TDI残渣的水解产率最高,达到69%,为最优的实施条件。

[0042] 需要说明的是,在本文中,诸如第一和第二等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来,而不一定要求或者暗示这些实体或操作之间存在任何这种实际的关系或者顺序。而且,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。

[0043] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。