

# Hydrolysis of Toluene Diisocyanate Residue at Atmosphere Pressure for Toluene Diamine Recovery

Chunguang Zhang, Xiao Liu, Xubao Jiang, Xiaoli Zhu, Xiangzheng Kong\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan  
Email: [\\*xzkong@ujn.edu.cn](mailto:xzkong@ujn.edu.cn)

Received: Nov. 1<sup>st</sup>, 2014; revised: Nov. 14<sup>th</sup>, 2014; accepted: Nov. 20<sup>th</sup>, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

Toluene diisocyanate (TDI) is an important organic compound, usually manufactured from toluene diamine (TDA) as the main raw material through phosgenation. The purification of the phosgenation products by distillation results in high molecular weight and insoluble waste materials in quite a large amount. This residue, often called TDI distillery residue, has been an environment threat and different strategies have been set up for their processing. The most common process currently employed is its hydrolysis under high pressure and high temperature, which also allows recovery of TDA in considerable amount. This paper provides a novel and simple process for the hydrolysis of TDI residue without need for high pressure, and toluene diamine, the important raw material in the production of TDI, was also recovered at the same time. In this process, TDI residue was dispersed in either ethylene glycol, triethylene tetramine or their mixture, along with sodium hydroxide as a catalyst. Heated to the refluxing temperature of the mixture, the hydrolysis was conducted by refluxing at temperature varied from 140°C to 290°C under atmosphere pressure. Experimental conditions, including the medium solvent and its amount, reflux time and temperature as well as the amount of alkali solution for the hydrolysis, were studied, and the hydrolysis was optimized with regard to the yield of TDA. Under the optimized conditions, a TDA yield of 54.44% based on the residue mass was achieved. This work therefore presents a reliable and facile process for the hydrolysis of TDI residue. Based on the results, mechanism of the hydrolysis is proposed.

## Keywords

TDI Distillery Residues, Hydrolysis, Toluene Diamine Recovery

---

\*通讯作者。

# 甲苯二异氰酸酯蒸馏残渣常压水解回收甲苯二胺

张春光, 刘 骁, 姜绪宝, 朱晓丽, 孔祥正\*

济南大学化学化工学院, 济南

Email: [xzkong@ujn.edu.cn](mailto:xzkong@ujn.edu.cn)

收稿日期: 2014年11月1日; 修回日期: 2014年11月14日; 录用日期: 2014年11月20日

## 摘 要

甲苯二异氰酸酯(TDI)是一种重要的有机化合物, 主要由甲苯二胺(TDA)通过光气化反应来制备。对光气化反应产物蒸馏后产生不同分子量且不溶于水的残渣废料, 即TDI蒸馏残渣。这些残渣的量相当可观, 对环境造成严重危害。目前最常用的残渣处理方法是高温高压水解, 同时获得重要工业原料TDA。本文介绍一种简单的TDI残渣处理的新方法。以乙二醇或者三乙四胺或者二者混合物为溶剂, 以氢氧化钠为水解促进剂, 通过常压水解, 无需任何外加高压即可以实现TDI残渣的水解并回收重要工业原料TDA。对影响TDA产率的实验条件, 如乙二醇用量、三乙四胺用量、回流时间、氢氧化钠用量以及水解反应时间进行了探讨, 优化了水解实验条件。实验结果表明, 在优化条件下, TDA的回收率最高可达TDI残渣的54.44%。在实验结果的基础上本文也对TDI残渣的水解机理进行了初步分析。

## 关键词

TDI蒸馏残渣, 水解, 甲苯二胺回收

## 1. 引言

甲苯二异氰酸酯(TDI)有 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯两种异构体, 市售商品多为两种异构体的混合物。TDI 是合成聚氨酯的重要原料, 主要用于制备聚氨酯软泡沫体、硬泡沫体、粘合剂、涂料及弹性体, 也用于天然橡胶的表面加工、纺织物加工等方面[1]。甲苯二胺(TDA)作为制备 TDI 的主要原料以及制备多种染料与医药中间体的重要原料, 同样有着广泛应用。

文献中关于 TDI 生产的方法有硝基化合物羰基化法和碳酸二甲酯法[2]-[4]。硝基化合物羰基化法在生产中不使用光气, 也不产生副产物氯化氢, 给生产带来极大简便而颇具吸引力。但目前工业化生产尚不成熟, 在催化剂循环利用及提高等方面有待突破[2]。碳酸二甲酯法是用碳酸二甲酯取代光气生产 TDI 的一种方法, 设备简单、无公害, 解决了光气法的诸多弊端。只是由于碳酸二甲酯的价格较高, 在经济性方面不如传统方法[3] [4]。

胺光气化法是工业生产 TDI 的传统方法, 所用原料为剧毒性光气与 TDA, 生产工艺复杂, 设备投资大, 生产要求苛刻, 操作危险性大。但其工艺成熟, 目前仍然是生产 TDI 的主要方法[5] [6]。值得注意的是, 由于异氰酸酯基较高的反应活性, 易与含有活泼氢的物质反应, 在制备和提纯过程中有很多副反应发生。反应产物经蒸馏塔提纯后塔底会留下蒸馏残余物, 其主要成分为聚脲和聚缩二脲, 含少量 TDI 和焦油, 也含有少量碳化二亚胺和脲基甲酸酯等组分[7]。新鲜蒸馏残渣呈焦油状, 用水处理并干燥后可变成惰性的固态残渣, 以降低污染程度及方便处理。

目前对 TDI 的工业需求依然很大, 2009、2010 和 2011 年全球 TDI 产能分别达到 231、239 和 302

万 t/a [8], 每年都产生大量 TDI 蒸馏残渣。这导致了严重的环境问题。蒸馏残渣的处理是 TDI 工业长期以来亟待解决的一个重要课题。

对 TDI 残渣进行高温化学处理是解决残渣处理的一个途径, 同时可回收一些有用的化工原料[7] [9]-[13]。对残渣进行光气化处理可循环利用到 TDI 生产工艺中[9], 也可将 TDI 残渣和磷酸在高压下反应制备二羟基甲苯[10], 也有将其与二苯基甲烷二异氰酸酯混合, 通过蒸馏使其部分转化成聚氨酯[11]。还有将残渣和有机溶剂在 150℃~250℃和 2~6MPa 压力的条件下处理, 经萃取得到间苯二甲酸二乙酯[12]。将蒸馏残渣与多元醇直接反应形成相应的聚氨酯, 用以制备合成树脂、木质纤维素等[7] [13]。这些工艺所得到的产物附加值不高, 处理过程中需要消耗其它试剂, 成本较高。

对 TDI 残渣进行水解得到 TDA 是众所周知的技术, 也是目前较为广泛应用的方法。采用添加氨水、碱土金属或碱金属氢氧化物水溶液, 或者无机、有机酸的水溶液, 对残渣进行水解可得到 TDA。但 TDI 蒸馏残渣成分复杂且含有大量高聚物, 既难溶于水又难溶于有机溶剂, 其水解反应属于非均相反应, 传质传热过程慢, 致使常温常压下水解反应速度极慢, 收率极低。一般需要在高温高压下进行水解以改善物料的混合均质化来提高 TDA 收率[14]-[18]。有文献表述将残渣在 0.49 MPa 下用 200~400℃的过热蒸汽水解, TDA 收率可达到 35.5% [14], 也有将 TDI 残渣加入到密闭容器中在 260~350℃和一定的压力下用 NaOH 水溶液水解, TDA 的收率在 46%~58%之间[15]。有些文献报道了在高压高温下处理残渣, 比如将残渣在 0.6~16 MPa 和 200℃~320℃下进行水解, TDA 的收率可高达 66% [16]。在返混式反应器中使残渣与水以连续或半连续方法反应, 在催化剂存在下于 120℃~250℃和 0.1~5 MPa 压力下进行, 可以消除反应混合物中固体的形成, 经蒸馏得到的 TDA 的产率为 55%~67% [17]。此外, 也有用碱金属氢氧化物或碳酸盐作催化剂在高温(280℃~320℃)高压(100~200 个大压)下通过超临界水水解来处理残渣, 可显著提高 TDA 的收率到 73%~85% [18]。

综上所述, 现有的 TDI 残渣水解制备 TDA 的技术, 大部分在高温高压下进行, 需要耐压密闭反应器, 生产设备成本高, 至今未能实现工业化, 以至于大部分 TDI 残渣仍在进行深度掩埋或者高温焚烧, 不仅造成大量资源浪费, 而且还有二次污染问题。

有鉴于此, 本文首次尝试使用高沸点的多元醇、多元胺或其混合物作反应介质, 加入氢氧化钠水溶液在常压下通过碱催化对 TDI 残渣进行水解。该方法解决了在常压条件下水解反应活性差、传质阻力大的问题, 提高了 TDI 残渣的水解速度, 实现了温和条件下对 TDA 的高效回收, 具有显著的经济和环保效益。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂与仪器

乙二醇、三乙四胺、氢氧化钠、氯化钠、二氯甲烷等试剂均购自国药集团, AR 级试剂; 甲苯二胺购自阿拉丁化学公司, 纯度 98%。所用水均为去离子水。所用主要仪器为高速万能粉碎机(FW100, 天津市泰斯特仪器有限公司)和高效液相色谱仪(1260 Infinity, 美国安捷伦公司)。

### 2.2. 实验步骤

本文所使用的 TDI 蒸馏残渣均是用水处理过的。首先将处理过的残渣用高速万能粉碎机进行粉碎, 使其颗粒粒径在 200 目左右。

本工作使用乙二醇(EG)、三乙四胺(TETA)或者二者混合溶剂作反应介质。以 EG 作反应介质时, 将全部 TDI 残渣的 60%与全部 EG 加入到装有搅拌器、回流冷凝管及温度计的四口瓶中并缓慢加热, 约 10 min 后温度升高到 100℃时, 再加入其余的 40%的残渣并快速加热至 190℃左右使体系沸腾。在此温度下

保持回流 1.5 h，之后用恒流泵以 10 mL/h 的速度向四口瓶中加入适量 TETA，然后再以 5 mL/h 的流速加入一定量的浓度为 50 wt% 的 NaOH 水溶液。NaOH 水溶液的加入使体系温度降至 160℃。从开始加入 NaOH 时开始计时，保持回流 4 h。最后以 20 mL/h 的流速加入 40 mL 水，此时体系中有凝胶产生，加水完成后停止加热，降温出料。反应过程中 NaOH 水溶液溶解在体系中，未观察到相分离。

以 TETA 作反应介质时，同样将水解反应中所使用全部 TDI 残渣的 60% 与全部 TETA 加入到装有搅拌器、回流冷凝管及温度计的四口瓶中加热，约 10 min 左右温度升高到 100℃ 时，再加入其余的 40% 的残渣并快速加热至 292℃ 左右，此时体系沸腾。保持回流 40 min，之后用恒流泵以 15 mL/h 的速度向四口瓶中加入一定量的浓度为 50 wt% 的 NaOH 水溶液。在此过程中体系温度逐渐降至 144℃。从开始加入 NaOH 时开始计时，保持回流 6 h。最后以 20 mL/h 的流速加入适量蒸馏水，此时体系中有凝胶产生。加水完毕后停止加热，降温出料。反应过程中 NaOH 水溶液溶解在体系中，未观察到相分离。

### 2.3. TDA 的特征与提纯

取适量水解产物用水稀释，用孔径为 0.45 μm 的滤膜过滤以除去其中的沉淀物，得棕褐色滤液。使用高效液相色谱仪以外标法测定棕褐色滤液中 TDA 的浓度。由此浓度和滤液量得出滤液中 TDA 含量，并由此计算全部水解产物中 TDA 的含量，水解产生的 TDA 与残渣初始加入量的比定义为 TDA 的产率。高效液相色谱仪测试条件为：以体积比 7/3 的甲醇/水混合溶剂为流动相，流速为 1.0 mL/min，紫外检测波长为 292 nm。

降温出料后，用 50 目滤网过滤除去水解产物中的凝胶及其它粒状杂质，得棕褐色滤液。向该滤液中加入质量为其数倍的饱和氯化钠溶液进行盐析(饱和氯化钠溶液/产物滤液比：TETA 系列中为 7，EG 系列中为 4)，搅拌均匀后静置约 10 min，随后用孔径为 2 μm 的滤膜过滤以除去其中的沉淀物，得棕褐色滤液，然后将此滤液用其 2 倍质量的二氯甲烷分 4 次进行萃取，每次加入二氯甲烷后上下摇动 5 min，然后静置 15 min 分液。将萃取液合并后先常压蒸馏除去二氯甲烷得棕褐色粘稠萃取物，然后对萃取物进行减压蒸馏，收集 120℃/8 mmHg 处的馏分，即产物 TDA。经高效液相色谱检测产物纯度在 95% 左右，依照水解过程工艺条件的变化，TDA 收率为加入 TDI 固体残渣质量的 50%。二氯甲烷可回收利用。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 以 EG 作反应介质时残渣的水解

#### 3.1.1. 反应介质 EG 用量对 TDA 产率的影响

在本系列实验中，保持其它实验条件不变，仅变化 EG 使用量进行了实验，测定了 TDA 的产率，实验结果见表 1。

从表 1 可以看出，随着 EG 用量的增加，TDA 产率先逐渐增加，在 EG 用量为残渣量的 5 倍时达到最大，随后逐渐降低。这应该是因为 EG 用量较少时残渣不能够完全溶解，体系中仅有部分残渣能够参与水解反应。随着 EG 用量的增加，残渣溶解量增加，能够参与水解反应的残渣量增加，TDA 产率随之增加。在以 EG 为反应介质的系列实验中停止加热后，体系中总能观察到少量固体残渣颗粒没有溶解。当 EG 用量达到残渣加入量的 6 倍时，继续增加 EG 用量，TDA 产率略有下降。这可能是因为 EG 的大量存在使反应体系中 NaOH 浓度降低，其催化作用变弱，导致 TDA 产率略有下降。

#### 3.1.2. TETA 用量的影响

按照上节获得的 EG 最佳用量，固定 EG/残渣质量比为 5 (表 1)，保持其它实验条件不变，仅改变 TETA 的用量进行了残渣的水解实验，结果见表 2。

**Table 1.** TDA yield with varied EG amount with EG as the solvent

**表 1.** 不同 EG 用量时 TDA 的产率

EG (g)	32	36	48	58	80	100	120	140
EG/TDI 残渣(m/m)	1.6	1.8	2.4	2.9	4.0	5.0	6.0	7.0
TDA 产率(%)	23.50	25.41	30.16	31.80	34.18	36.13	35.37	35.05

**Table 2.** TDA yield with varied TETA amount in EG-TETA mixed solvent

**表 2.** EG 系列 TETA 用量对 TDA 产率的影响

TETA (g)	0	2.5	5.0	10.0	15.0
TETA/EG (wt%)	0	2.5	5.0	10.0	15.0
TETA/残渣(m/m)	0	1/8	1/4	1/2	1/1.5
TDA 产率(%)	34.36	35.06	36.13	36.11	35.96

由表 2 可见，在 TETA 用量不高于 EG 的 5 wt% 时，随着 TETA 用量的增加，TDA 产率稍有升高；继续提高 TETA 用量，TDA 产率基本不变甚至略有降低。这可能是因为 EG 最佳用量的情况下，增加 TETA 的量，残渣溶解性提高并不多，产率也只是稍微升高，继续提高用量反而使反应体系中 NaOH 含量减少，其催化作用降低，导致产率略有下降。

### 3.1.3. 全部残渣加入后回流时间对 TDA 产率的影响

固定 EG/残渣质量比为 5，TETA/残渣质量比为 1/4，保持其它实验条件不变，改变二次加入残渣后反应体系的回流时间进行实验，结果见表 3。

由表 3 可见，随着回流时间的延长，TDA 产率逐渐增加，回流 70 min 时最高，达到 37.28%，继续延长回流时间 TDA 产率反而有所降低。固态残渣达到最大溶解量需要一定时间，因此随着回流时间的延长，TDA 产率增加。为便于工业应用，本文所涉及实验过程均未使用惰性气体保护。众所周知，TDA 很容易被空气中的氧气氧化，暴露在空气中很快变成红棕色，随着时间的延长逐渐变成深紫色或黑色，回流时间过长导致生成的 TDA 变质，产率下降。

### 3.1.4. NaOH 用量对 TDA 产率的影响

固定 EG/残渣质量比为 5，TETA/残渣质量比为 1/4，EG 与残渣的回流时间为 70 min，仅变化 NaOH 水溶液用量进行实验。NaOH 水溶液的加入使体系从回流温度 190℃ 逐渐降低。NaOH 水溶液全部加入后体系温度达到恒定，我们将此温度称之为体系的水解温度。NaOH 溶液加入量不同，水解温度也不同。所得结果见表 4。

由表 4 可见，随着 NaOH 用量的增加，TDA 产率逐渐增加，当 NaOH/残渣质量比为 1/2 时产率最高，继续增加 NaOH 量则产率下降。显然 NaOH 量的增加使 NaOH 的催化作用提高，产率增加。但 NaOH 溶液加入过多也会使体系的水解回流温度降低，导致反应速率下降，在同样的水解时间内 TDA 产率降低。为了对此进行验证，保持全部上述实验条件，仅仅改变加入 NaOH 后的水解时间，测定了 TDA 的产率(表 5)。由表 5 可见，随着水解时间的延长，TDA 产率逐渐增加，前 7 h 产率增长较快，此后增长缓慢，至水解 13 h 时 TDA 产率为 43.32%。这证实了我们关于水解时间对 TDA 产率影响的判断。考虑到水解超过 7 h 后 TDA 产率增长缓慢，本过程水解时间 7 h 应该有比较好的经济效益。

### 3.2. 以 TETA 为反应介质时残渣的水解

#### 3.2.1. TETA 用量对 TDA 产率的影响

在本系列实验中，保持其它实验条件不变，仅变化 TETA 的加入量进行实验，测定了 TDA 的产率，实验结果见表 6。

由表 6 可见，随着 TETA 用量的增加，TDA 产率逐渐增加，当 TETA 用量为 80 g，即 TETA/残渣质量比为 4 时产率最高，达到了 49.13%，TETA 用量继续增加 TDA 产率反而降低。与之前 EG 系列类似，TETA 用量的增加使残渣溶解性改善，参与反应的残渣量增加，TDA 产率随之增加。当 TETA 用量达到 100 g 时，产率下降。这是因为 TETA 的大量使用使单位反应体系中 NaOH 含量减少，催化作用降低。

#### 3.2.2. 加入全部残渣后回流时间对 TDA 产率的影响

固定前节获得 TDA 最大产率所确定的 TETA/残渣质量比(即保持该比值为 4)，保持其它实验条件不变，改变全部残渣加入后水解体系的回流时间进行了实验，结果列于表 7。

由表 7 可见，在回流的前 30 min 随着时间的延长，TDA 产率逐渐增大，回流 30 min 时产率达到最

**Table 3.** TDA yield of versus reflux time in EG-TETA mixed solvent

**表 3.** EG 系列残渣回流时间对 TDA 产率的影响

回流时间(min)	30	50	60	70	80	90	120
TDA 产率(%)	33.86	34.91	35.29	37.28	36.31	36.13	34.38

**Table 4.** TDA yield with varied NaOH/residue ratio in EG-TETA mixed solvent

**表 4.** EG 系列 NaOH 溶液的用量对 TDA 产率的影响

50% NaOH 溶液(g)	5.0	10	20	30	40
NaOH/TDI 残渣(m/m)	1/8	1/4	1/2	3/4	1/1
水解温度(°C)	177	161	144	136	134
TDA 产率(%)	34.96	37.28	38.79	34.17	33.81

**Table 5.** TDA yield versus hydrolysis time in EG-TETA mixed solvent

**表 5.** EG 系列不同水解时间对 TDA 产率的影响

水解时间(h)	2	5	6	7	9	11	12	13
TDA 产率(%)	31.62	37.21	38.79	39.24	40.83	41.94	42.51	43.32

**Table 6.** TDA yield with varied TETA amount with TETA as solvent

**表 6.** 不同 TETA 用量时 TDA 的产率

TETA (g)	24	28	36	40	60	80	100
TETA/TDI 残渣(m/m)	1.2	1.4	1.8	2.0	3.0	4.0	5.0
TDA 产率(%)	41.18	46.26	47.23	47.48	48.12	49.13	48.03

**Table 7.** TDA yield with varied TETA amount with TETA as solvent

**表 7.** 不同 TETA 用量时 TDA 的产率

回流时间(min)	10	20	30	40	50	60	70
TDA 产率(%)	42.36	46.39	50.57	49.13	45.17	43.48	41.86

高, 继续延长回流时间产率降低。残渣达到最佳溶解需要一定时间, 因此随着回流时间的延长, 产率增加。在此系列实验中, 这一阶段的回流温度高达 290℃, 远高于 EG 系列实验中的 190℃, 因此生成的 TDA 更容易被氧化而变质。当回流时间延长到 30 min 后, 产率便开始下降。

EG 系列实验中, EG 用量为残渣用量的 5 倍, 回流 70 min 时 TDA 产率最高; 而本系列实验中, TETA 用量为残渣用量的 4 倍, 回流 30 min 时 TDA 产率即达到最高值, 且高于 EG 系列实验的 TDA 产率。此外, 在 EG 系列实验中停止回流加热后, 体系中总可观察到少量固体残渣颗粒, 而在 TETA 系列实验中停止回流加热后, 体系中没有观察到未溶解的残渣颗粒。这说明 TETA 相比于 EG 对 TDI 残渣溶解性更好。这可能是因为 TETA 分子构成及其性能与残渣更相似, 对残渣应该有更好的溶解性。此外, TETA 系列实验中的回流温度(290℃)远高于 EG 实验系列(190℃)也使得 TETA 系列实验中残渣的溶解更完全, 反应进行更迅速。

### 3.2.3. NaOH 用量对 TDA 产率的影响

固定 TETA/残渣比为 4, 残渣与 TETA 回流时间为 30 min, 探讨了 NaOH 溶液用量对 TDA 产率的影响。在 NaOH 水溶液的加入过程中, 体系温度由 290℃ 逐渐降低, 滴加完毕后体系温度恒定, 在此温度下对体系进行回流水解。NaOH 溶液加入量不同, 此水解温度也不同。测试了 TDA 产率, 结果见表 8。

表 8 显示, 随着 NaOH 用量的增加, TDA 产率先升高, 当 NaOH/残渣质量比为 1/2 时达到最高 50.57%, 随后下降。在以 EG 为溶剂的系列实验中, 也观察到当 NaOH/残渣质量比为 1/2 时 TDA 产率最高, 这表明最佳 NaOH 用量仅与残渣用量有关, 反应介质对其无明显影响。

### 3.2.4. 加入 NaOH 之后的水解时间对 TDA 产率的影响

固定 TETA/残渣比为 4, 残渣与 TETA 回流时间为 30 min, NaOH 溶液用量为 20 g, 探讨了 NaOH 加入后的水解时间对 TDA 产率的影响。结果见表 9。

由表 9 可见, 随着水解时间的延长, TDA 产率先增加, 水解 2 h 时产率达到最高, 随后一直下降。无论是加入 NaOH 之前的回流温度还是之后的水解温度, TETA 系列实验中都远高于对应的 EG 系列实验, 使得在 TETA 系列实验中残渣的水解更迅速, 达到水解最高值所需时间更短。继续延长反应时间会使生成的 TDA 氧化变质, 造成产率降低。如前所述, 在现有技术或者相关研究中, 绝大部分 TDA 收率较高的实验都是在高温高压条件下实现的[14]-[17], 压力在 5~160 个大气压不等, 温度在 120℃~400℃ 不等, 所得 TDA 产率在 35.5%~67% 之间。而本文在常压, 不到 300℃ 的条件下即实现了 54.44% 的产率, 降低了对设备的要求和生产成本, 具有良好的应用价值和前景。

## 3.3. TDI 残渣的水解机理

TDI 蒸馏残渣成分大致有聚脲、缩二脲、碳化二亚胺、脲基甲酸酯等。TDI 残渣众多组分中大部分均含有羰基和氮原子的组合键, 比如脲键等。其中羰基中由于  $\pi$  键极化, 使得氧原子上带部分负电荷, 碳原子上带部分正电荷, 易受亲核试剂进攻。虽然氮原子上未共用电子对与碳氧双键形成  $p-\pi$  共轭, 碳原子的正电性有所减弱, 但碳氧双键还是可以被强亲核试剂  $\text{OH}^-$  进攻。以脲键作示例: 首先是亲核试剂  $\text{OH}^-$  加在羰基碳原子上, 形成四面体负离子中间体, 然后两边酰氮键断裂, 生成  $\text{CO}_2$ ,  $\text{RNH}_2$  和  $\text{RNH}^-$ ,  $\text{RNH}^-$  夺取水中的  $\text{H}^+$  生成  $\text{RNH}_2$ , 同时还原形成碱催化中的  $\text{OH}^-$ 。TDI 残渣水解机理如图 1 所示。

## 4. 结论

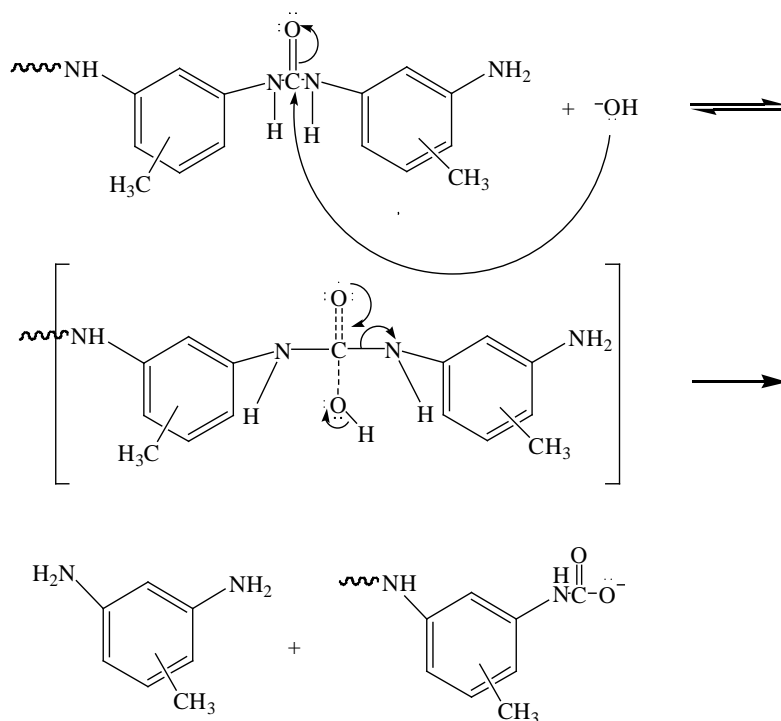
分别以 EG 和 TETA 或者二者混合物作反应介质, 以 NaOH 为催化剂, 在常压和 140℃~290℃ 温度区间内对 TDI 残渣进行水解。用 EG 单独作反应介质时 TDA 产率一般较低, 加入不高于 5% 的 TETA 可

**Table 8.** TDA yield at varied NaOH amount with TETA as solvent  
**表 8.** TETA 系列 NaOH 用量对 TDA 产率的影响

50% NaOH 溶液(g)	5.0	10	20	30	40
NaOH/TDI 残渣(m/m)	1/8	1/4	1/2	3/4	1/1
水解温度(°C)	172	171	168	162	146
TDA 产率(%)	45.39	47.17	50.57	49.23	46.65

**Table 9.** TDA yield versus hydrolysis time with TETA as solvent  
**表 9.** 以 TETA 为溶剂时不同水解时间对 TDA 产率的影响

水解时间(h)	1	2	3	4	5	6	7	8
TDA 产率(%)	51.72	54.44	53.53	53.31	53.21	52.69	52.10	51.13


**Figure 1.** Schematic presentation of hydrolysis mechanism for TDI distillery residue  
**图 1.** TDI 蒸馏残渣水解示意图

高 TDA 的产率,最高可达 43.32%。用 TETA 作反应介质对 TDI 残渣进行水解, TDA 最高产率可达 54.44%。通过对水解液进行盐析、萃取、蒸馏处理,实现了 TDA 的高效回收,所得 TDA 纯度可达 95%。本文展示了常压下对 TDI 残渣水解的实验条件和优化过程。通过对残渣组成物结构的分析,初步提出了 TDI 蒸馏残渣的水解机理。

## 致 谢

作者感谢山东省科学技术厅山东省科技发展计划(2010GSF10610)对本工作给予的资金资助。

## 参考文献 (References)

- [1] 任宇环 (2008) TDI 生产技术及市场分析. *上海化工*, **9**, 34-37.



- [2] 于燕, 镇涛, 李家玲, 张香文 (2001) 异氰酸酯的绿色新工艺. *化工进展*, **7**, 18-21.
- [3] 马建军, 冯辉霞, 裴先武, 魏云 (2009) 甲苯二异氰酸酯生产工艺、现状及其应用. *应用化工*, **3**, 429-434.
- [4] 吴礼定 (2011) TDI 的生产现状和研究进展. *中国氯碱*, **10**, 19-21.
- [5] 张雅萍, 庞雅薇, 刁望君 (1999) 甲苯二异氰酸酯的生产和应用. *氯碱工业*, **1**, 36-38.
- [6] 于飞 (2013) TDI 的生产技术及市场现状. *山东化工*, **1**, 30-32.
- [7] Resischl, A. (1982) Process for working up cross-linked isocyanate distillation residues containing urea groups and use of the products of the process as starting components for the production of synthetic resins. US Patent No. 4311800.
- [8] 钱伯章, 朱建芳 (2012) 甲苯二异氰酸酯的国内外市场分析. *化学推进剂与高分子材料*, **6**, 86-90.
- [9] Kober, E.H., Hamden and Schnabel, W.J. (1970) Toluene Diisocyanate process. US Patent No. 3449021.
- [10] Goldstein, S.L. and Babiec, J.S. (1978) Process for preparing dihydroxytoluene. US Patent No. 4118586.
- [11] Cooper, J.R. and Perkins, G.T. (1972) Separation of distillable isocyanates from their phosgenation masses. US Patent No. 3694323.
- [12] 李贵贤, 李晓明, 张义新, 滕志君, 毛丽萍, 范宗良 (2010) 一种回收 TDI 残渣中 DEIP 的方法. 中国专利: 101717335A.
- [13] Nemoto, M. and Tokugawa, Y. (1976) Tar urethane composition. US Patent No. 4000099.
- [14] Wolf, H.O. (1965) Preparation of polyamines by steam hydrolysis of polyisocyanate reaction products. US Patent No. 3225094.
- [15] Van Horn, I.B. and Powers, E.L. (1967) Recovery of tolylenediamines. US Patent No. 3331876.
- [16] Cassata, J.R. (1979) Process for toluene diamine recovery. US Patent No. 4137266.
- [17] H.V.施瓦茨, M.莫勒, M.桑德, E.斯特罗福, R.勒特霍德, B.汉特尔, S.里克特, J.塞里 (2004) 甲苯二异氰酸酯合成的蒸馏残余物的处理. 中国专利: 1165520C.
- [18] 韩基道, 韩柱熙, 郑畅模, 申曠浩, 都承会, 韩基雨 (2008) 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. 中国专利: 100384811C.