

旋转填料床精馏五亚甲基二异氰酸酯的应用研究

吴春辉, 李 炜*

(江苏快达农化股份有限公司, 江苏 南通 226400)

摘要:采用旋转填料床(RPB)分离纯化五亚甲基二异氰酸酯(PDI),得到了高含量、低水解氯、低色度的PDI单体。考察了再沸器温度、超重力因子(β)和回流比对PDI含量和收率、水解氯含量的影响。结果表明,在再沸器温度为100℃、操作压力为150 Pa, β 值为400、回流比为4的条件下,RPB的分离性能最佳;PDI含量高达99.9%,收率为86.5%,水解氯可降至52 mg/L,色度10 APHA。与常规精馏塔相比,PDI含量提高了0.3%,收率提高了8.9%,分离时间缩短了50%,RPB适用于工业化制备高质量的PDI。

关键词:旋转填料床;五亚甲基二异氰酸酯;水解氯;精馏

中图分类号:O6332

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S1-0258-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.051

Purification of pentamethylene diisocyanate in a rotating packed bed

WU Chun-hui, LI Wei*

(Jiangsu Kuaida Agrochemical Co., Ltd., Nantong 226400, China)

Abstract: Crude pentamethylene diisocyanate (PDI) is purified in a rotating packed bed (RPB) to obtain PDI monomer with high purity, low hydrolyzed chlorine content and low chroma. The effects of reboiler temperature, high gravity factor (β) and reflux ratio on PDI purity, hydrolyzed chlorine content and yield are investigated. It is found that RPB shows the best separation performance when reboiler temperature is 100℃, the operating pressure is 150 Pa, β is 400 and reflux ratio is 4. Meanwhile, the purity of PDI product is as high as 99.9%, the yield is 86.5%, the content of hydrolyzable chlorine drops to 52 ppm and the chroma is 10 APHA. Compared with that in a conventional distillation column, the purity of PDI product increases by 0.3%, the yield is 8.9% higher and the separation time is shortened by 50%. RPB shows more suitable for industrial purification of PDI.

Key words: rotating packed bed; pentamethylene diisocyanate; hydrolyzed chlorine; distillation

生物基五亚甲基二异氰酸酯(PDI)具有优良的耐候性、耐摩擦和耐化学性能,在涂料和粘合剂等领域有巨大的应用价值,具有取代石化基六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的潜力^[1-3]。

伯胺光气化法是目前工业上生产异氰酸酯的主要方法,但反应过程中通常会发生变色效应,这种现象的主要原因是反应产生了一定量的氯代副产物和大分子聚合物。研究表明,五亚甲基二胺的光气化过程中也会产生含烯键的氯代副产物,这些杂质及残留在反应液中的氯化氢、光气会导致PDI产物中水解氯偏高而影响下游产品的使用^[4-7]。由于变色效应被认为是质量缺陷,前人研究了多种低色度、低水解氯异氰酸酯的制备方法。Kruas等^[8]报道了在光气化反应之前,用含有Lewis酸或Bronsted酸的无机材料对伯胺进行预处理,可以得到浅色的异氰酸酯。这种方法比未经预处理制得的二苯基甲烷二

异氰酸酯颜色更浅。尽管这种方法一定程度上改善了异氰酸酯的颜色,但光气化过程中发生的副反应仍然会形成有色杂质。Martin等^[9]介绍了另一种通过预处理光气来制备浅色异氰酸酯的方法。该工艺没有复杂的步骤,但也不能完全避免光气化反应过程中产生有色杂质。这类预处理胺类或光气的方法对异氰酸酯的色泽改善效果非常有限。此外,研究人员还探索了异氰酸酯产品的后处理方法。张宏民等^[10]介绍了一种可用于降低水解氯和减小异氰酸酯色度的脱氯剂。首先将脱氯剂填充到固定床吸附柱中,异氰酸酯在吸附柱中的停留时间约为30 min。MDI中的水解氯可降低至141 mg/L,TDI中的水解氯可降低至9 mg/L。但制备这种脱氯剂的效率较低,且不能重复使用,生产成本较高。Steffens等^[11]提出了一种用带隔壁的精馏塔提纯异氰酸酯的方法,该装置可有效分离溶剂及其他轻组分,产品流中

收稿日期:2023-01-27;修回日期:2023-03-20

作者简介:吴春辉(1988-),女,硕士,工程师,研究方向为有机合成与化学分析,xlaiff@126.com;李炜(1988-),男,博士,高级工程师,研究方向为生物化工与新材料,通讯联系人,liwe.19880715@163.com。

低沸点组分的含量可控制在 5 mg/L 以下,但是由于 NCO 基团的高活性,二异氰酸酯单体在高温下容易在精馏塔底部发生聚合,导致产物收率较低。

为制备低色度、低水解氯含量异氰酸酯,本文基于旋转填料床(RPB)技术,研究了一种高效分离纯化 PDI 的方法,具有适合工业化应用的优点。

1 实验

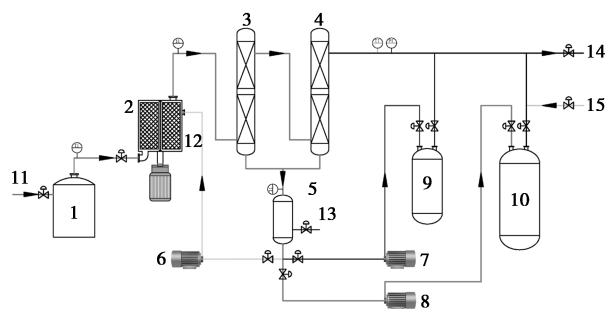
1.1 试剂与仪器

PDI 粗品(含量 99.2%,水解氯 0.16%),自制;铂钴色度标准溶液(0~500 APHA),上海阿拉丁生化科技有限公司。

Shimadzu Model GC-2010 pro 气相色谱仪,日本岛津公司;HI 98713 浊度仪,意大利哈纳公司。

1.2 实验装置

采用的 RPB 精馏装置示意图如图 1 所示。



1—再沸器;2—RPB;3—一级冷凝器;
4—二级冷凝器;5—缓冲罐;6—回流泵;7—前馏分泵;
8—产物泵;9—前馏分罐;10—产物罐;11—进料管;
12—回流管;13—采样口;14—真空管;15—氮气管

图 1 RPB 精馏装置示意图

该装置由耐腐蚀合金材质制造,再沸器由电磁加热系统控制温度,RPB 由 3 层合金波纹丝网填料组成,冷凝器由低温循环水系统控制,缓冲罐带磁性翻转式液位计,各主要部件参数如表 1 所示。

表 1 RPB 装置参数

序号	名称	参数
1	再沸器体积/m ³	0.2
2	丝网填料层空隙率	0.9
3	丝网填料层比表面积/(m ² ·m ⁻³)	950
4	旋转填料层半径/mm	275
5	旋转填料层层间隙/mm	50
6	RPB 壳体半径/mm	300
7	RPB 壳体高/mm	1000

续表

序号	名称	参数
8	转子转速/(r·min)	0~1480
9	缓冲罐体积/m ³	0.01
10	前馏分罐体积/m ³	0.05
11	产物罐体积/m ³	0.15
12	真空计真空度/Pa	10 ⁻¹ ~10 ⁵
13	回流管直径/mm	20
14	壳体底部进料口直径/mm	100
15	壳体顶部出料口直径/mm	80

1.3 实验方法

向再沸器输入 PDI 粗品 120 kg,打开真空管道阀门,将系统压力降至 150 Pa(绝压),再沸器温度控制在 100℃,RPB 的转速设定为预定值;当 RPB 顶部气相温度为 80~85℃时,缓冲罐开始有液体接收,当收集到一定量的液体后,打开回流管阀门,开启回流泵进行全回流;全回流约 1 h 后,开始分离杂质,含杂质的前馏分由前馏分泵控制收集至前馏分罐;回流比由回流泵和前馏分泵控制流量调节。在前馏分采集过程中,以一定频率从采样口取样分析;样品分析合格后,关闭前馏分管道阀门,停止前馏分泵。打开产物管道阀门,开启产物泵采集 PDI;当产物罐无明显液体接收后表示 PDI 产物采集完成,再沸器停止加热,RPB 停止运行。当系统降温至室温后,关闭真空管道阀门,开启氮气管道阀门,将系统压力缓慢恢复至常压,精馏结束。得到 PDI 合格品 103.1 kg,用氮气保护封存。

通过改变再沸器温度、超重力因子(β)、回流比等单因素考察其对杂质分离效果的影响。

1.4 β 值的计算方法

β 值是衡量超重力场强度的重要指标,其表达的是超重力场环境下任意处离心加速度与重力加速度的比值,计算公式见式(1)^[12]:

$$\beta = \omega^2 r / g \quad (1)$$

式中: ω 为角速度,rad/s; r 为填料层半径,m; g 为重力加速度,m/s²。 β 随着角速度 ω 的增加而增大。根据转子转速,计算得到 β 值变化范围为 0~669.29。

2 结果与讨论

2.1 再沸器温度对杂质分离效果的影响

首先在操作压力 150 Pa、 β 值为 300、回流比为 3 的条件下,考察再沸器温度对杂质分离效果的影

响。不同温度下前馏分的杂质含量变化如图 2 所示。

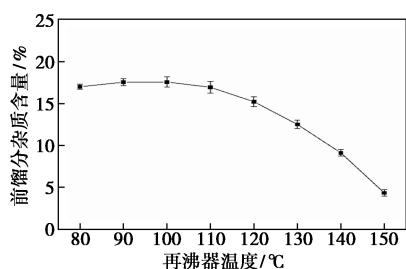


图 2 前馏分杂质含量随再沸器温度的变化

随着再沸器的温度升高,前馏分的杂质含量总体呈下降趋势,说明杂质分离效果变差。再沸器的温度在 90~100℃时,样品杂质含量为 17.4%;操作温度大于 110℃,则前馏分杂质含量迅速下降,表明超重力器逐渐失去分离作用;再沸器在 150℃时,前馏分杂质含量仅 4.33%,这是由于温度偏高时液相蒸发速度较快,破坏了气液平衡,大量的 PDI 随杂质被带出,使 RPB 顶部的杂质浓度降低,产物浓度升高^[13-14]。此外,再沸器温度过高时,易使 PDI 粗品中的难挥发组分甚至深色高沸点物质被带出;当再沸器温度低于 90℃时,尽管分离出的杂质含量相对较高,但温度偏低,蒸发量不足,RPB 装置内无法形成稳定回流,分离时间延长,经济性变差。综合考虑能耗、杂质分离效果后认为,再沸器的温度控制在 100℃最佳。

2.2 β 值对杂质分离效果的影响

β 值是传质强度的一种度量,是衡量超重力场强度的重要指标^[15-16]。考虑到经济性和操作安全性,主要考察 β 值的范围为 50~500。在再沸器温度为 100℃、操作压力为 150 Pa、回流比为 3 的条件下,前馏分的杂质含量随 β 值的变化曲线如图 3 所示。

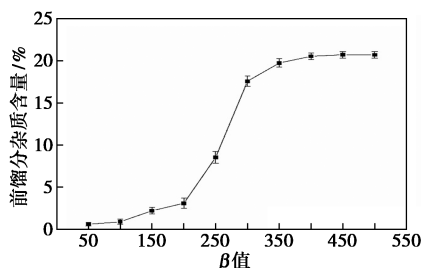


图 3 前馏分杂质含量随 β 值的变化

当 β 值由 50 提高到 200 时,前馏分杂质含量由 0.6% 提升到 3.09%,仅提升了 2.49%,增长幅度并不明显。换言之,转子转速不应小于 809 r/min,否则

气液传质效率较低,杂质很难与 PDI 分离。随着 β 值的增加,杂质含量的增加趋势迅速提升,说明气液传质强度大幅增强,杂质分离效率得到提高。尤其是 β 值从 200 提高到 300,前馏分杂质含量由 3.09% 迅速提升到 17.55%,增幅显著。继续提高 β 值,杂质含量变化趋势减缓,当 β 值超过 400 时,杂质含量基本不再明显提高,最高水平接近 20.7%。总体来说, β 值不小于 350 时才能获得较高的分离效率。综合考虑,选择 β 值为 400 杂质分离效果最佳,即转子转速设定为 1 144 r/min。

2.3 回流比对杂质分离效果的影响

精馏过程中,回流比对分离效率、操作难度和经济性有重要影响,可通过调节回流比参数来控制和提高分离效果^[17-18]。在再沸器温度为 100℃、操作压力为 150 Pa、 β 值为 400 的条件下,PDI 的含量和收率变化曲线如图 4 所示。

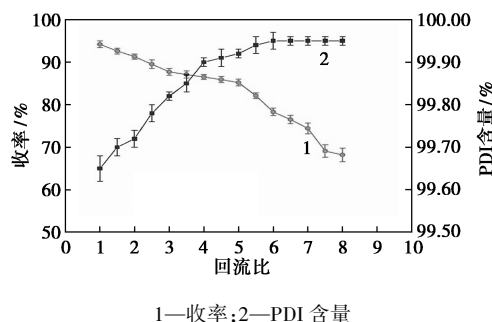


图 4 PDI 收率与含量随回流比的变化

结果表明,当回流比为 1~8 时,PDI 收率和含量呈明显的反向变化趋势。当回流比小于 5 时,收率的下降趋势相对平缓。然而,随着回流比的不断增加,收率急剧下降,研究发现,高沸点组分在再沸器中残留的比例相应增加。由于 NCO 基团的高活性,PDI 在高温下容易自聚合,因此,回流比不宜过大,以减少 PDI 在 RPB 中的滞留时间。当回流比为 5 时,PDI 的含量可提高到 99.92%,收率为 85.2%;回流比超过 6 后,PDI 含量基本稳定,最大值接近 99.95%,但收率低于 80% 并急剧下降。

PDI 的水解氯含量是反映 RPB 分离性能的另一个重要指标。根据水解氯的含量,可以评价对含氯杂质和残留氯化氢的去除效果。一般情况下,异氰酸酯的水解氯含量小于 100 mg/L 是首选,水解氯含量越低,下游产品质量越好^[19-20]。图 5 表明,随着回流比的增加,水解氯含量迅速下降。当回流比增加到 4 时,水解氯含量的下降趋势减缓。当回流比大于 4.5 时,水解氯含量变化不大。结果表明,水

解氯的最低含量仅为 28 mg/L。考虑到产率和产品质量等因素,最佳回流比选择 4,在此条件下,PDI 含量为 99.9%,得率为 86.5%,水解氯含量为 52 mg/L,色度仅为 10 APHA。

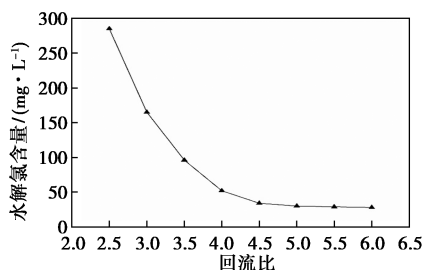


图5 水解氯含量随回流比的变化

2.4 与传统填料塔的性能对比

为进一步验证 RPB 装置的分选性能,另设带有传统精馏塔 (Conventional Distillation Column, 简称 CDIC) 的分选装置作对照组。采用的填料塔内径为 0.29 m,高度为 9 m;塔底加热釜体积为 0.2 m³,与再沸器的体积相同。PDI 粗品规格、投料量及基本控制条件与 RPB 装置的条件相同。其中,CDIC 1[#] 的填料采用与 RPB 中规格相同的合金波纹丝网,CDIC 2[#] 选用规整陶瓷波纹填料,其比表面积为 1 000 m²/m³,空隙率 0.7,倾斜角 45°,对比结果如表 2 所示。

表 2 不同装置分离 PDI 的效果

序号	分离装置	PDI 含量/%	水解氯/(mg·L ⁻¹)	色度/APHA	浊度/NTU	完成时间/h	收率/%
1	RPB	99.9	52	10	0.1	3.5	86.5
2	CDIC 1 [#]	99.6	85	10	0.1	7.0	77.6
3	CDIC 2 [#]	99.5	187	40	0.5	8.0	73.4

各组产物含量均可达到指标,总体差异较小。其中,CDIC 1[#] 中的 PDI 含量为 99.6%,水解氯含量为 85 mg/L,产物色度 10 APHA,浊度 0.1 NTU,PDI 含量略低于 RPB;但分离完成时间长达 7 h,为 RPB 的 2 倍,收率仅 77.6%。PDI 在 RPB 中的行程和停留时间大幅缩短,使氯化氢或光气的分离更容易,也减少了聚合物的生成几率。而且 RPB 中持液量少,利于体系实现热平衡。CDIC 2[#] 中的 PDI 含量为 99.5%,稍低于 RPB 与 CDIC 1[#],而分离完成时间更长,收率更低。原因在于 RPB 与 CDIC 1[#] 采用的金属丝网填料界面接触角小,物料在金属丝网表面容易延展扩散开,气液通量大、阻力小,更有利于杂质

分离。尤其在 RPB 超重力场中,物料更容易形成极薄的液丝、液膜,强化了气液传质过程,传质单元高度可降低 1~2 个数量级,分离效率大幅提高^[21-22]。另外,CDIC 2[#] 中水解氯含量、色度、浊度均未达到质量要求。PDI 中水解氯含量的高低可能不完全与杂质含量有关,还与残留氯化氢或光气的量有关。CDIC 2[#] 的陶瓷填料结构复杂,挥发组分行程较长,不利于含氯物质及时移出体系;选用的波纹陶瓷片的表面可能具有疏水性,润湿比表面积小,液滴在填料表面滑移滚动,不利于铺展成液膜,液相表面更新缓慢,导致气液传质效果不理想,不适用于 PDI 精馏^[23-24]。

3 结论

运用 RPB 技术实现了 PDI 粗品的高效分离,得到了高品质的 PDI 产物。在再沸器温度为 100℃、操作压力为 150 Pa、超重力因子 β 为 400、回流比为 4 的条件下,RPB 的分选纯化性能最佳,得到的 PDI 产物含量达到 99.9%,水解氯含量为 52 mg/L,色度为 10 APHA,浊度为 0.1 NTU,收率为 86.5%。与 CDIC 相比,RPB 中得到的产物含量高 0.3%,收率高出 8.9%,分离完成时间缩短约 50%,水解氯含量降幅显著。RPB 装置具有设备体积小、节约制造空间、操作维护简单、投资成本低等优势。

参考文献

- [1] Sklenickov K, Abbrent S, Haleck M, *et al.* Biodegradability and ecotoxicity of polyurethane foams: A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2022, 52(2): 157-202.
- [2] Sang S, Li Y, Wang K, *et al.* Application of blocked isocyanate in preparation of polyurethane elastomers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(4): 50582.
- [3] Wendels S, Balahura R, Dinescu S, *et al.* Influence of the macromolecular architecture on the properties of biobased polyurethane tissue adhesives [J]. *European Polymer Journal*, 2022, 164(5): 1499-1506.
- [4] Shu C, Li X, Li H, *et al.* Design and optimization of reactive distillation: A review [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2022, 16(6): 799-818.
- [5] Xu J T, Liu C S, Wang M, *et al.* An effective biocatalytic reactor-rotating packed bed applied in hydrolysis reactions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(5): 1349-1353.
- [6] Marija S, Vincent G, Nataliya S. Cyclic operation as optimal control reflux policy of binary mixture batch distillation [J]. *Computers and Chemical Engineering*, 2018, 108(4): 98-111.
- [7] Sidharth S P, Gade P R, Amiya K J. Optimizing reboiler duty and

- reflux ratio profiles of vapor recompressed batch distillation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 213 (15): 553–570.
- [8] Kruas R, Reif M, Bruchmann B, *et al.* Process for the preparation of isocyanates of light colour; DE19711447 [P]. 1998–09–23.
- [9] Martin R, Peter Van Den A, Filip N, *et al.* Light isocyanates, method for producing them and use thereof; WO2001000569 [P]. 2001–01–04.
- [10] 张宏民, 吴雪峰, 张宏科, 等. 一种脱氯剂及其制备方法与降低异氰酸酯氯含量和色度的应用; CN112430295 [P]. 2021–03–02.
- [11] Steffens F, Hedderich W, Bausa J, *et al.* Distillation column and use thereof for cleaning isocyanates; US10576392 B2 [P]. 2020–03–03.
- [12] Lilian C K B, Ana L R R, Roger J Z, *et al.* Distillation columns with multiple phase divisions: How they improve thermodynamic efficiency and decrease energy consumption [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(43): 15690–15705.
- [13] Jonathan M A O, Heriberto A G, Gabriel C Z. Sustainable process design for acetone purification produced via dehydrogenation of 2-propanol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(10): 3660–3671.
- [14] Rao D P, Bhowal A, Goswami P S. Process intensification in rotating packed beds (HIGEE): An appraisal [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(4): 1150–1162.
- [15] Liu H S, Lin C C, Wu S C, *et al.* Characteristics of a rotating packed bed [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, 35(10): 3590–3596.
- [16] Chen Y S, Lin F Y, Lin C C, *et al.* Packing characteristics for mass transfer in a rotating packed bed [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(20): 6846–6853.
- [17] Wang Y, Li Y B, Su M J, *et al.* Liquid droplet dispersion in a rotating packed bed: Experimental and numerical studies [J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 240(31): 116675.
- [18] Li W W, Song B, Li X P, *et al.* Modelling of vacuum distillation in a rotating packed bed by aspen [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 117(5): 322–329.
- [19] Lin C C, Liu W Z, Tan C S. Removal of carbon dioxide by absorption in a rotating packed bed [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(11): 2381–2386.
- [20] Reddy K J, Gupta A, Rao D P, *et al.* Process intensification in a HIGEE with split packing [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(12): 4270–4277.
- [21] Chu G W, Gao X, Luo Y, *et al.* Distillation studies in a two-stage counter-current rotating packed bed [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 102(4): 62–66.
- [22] Luo Y, Chu G W, Sang L, *et al.* A two-stage blade-packing rotating packed bed for intensification of continuous distillation [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2016, 24(1): 109–115.
- [23] Matthias H, Gerson U C A, Jens U R. Experimental analysis and rate-based stage modeling of multicomponent distillation in a rotating packed bed [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2022, 171(1): 108651.
- [24] Waibel K A, Nickish R, Mohl N, *et al.* A more sustainable and highly practicable synthesis of aliphatic isocyanides [J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(3): 933–941. ■

巴斯夫与国家电投签署为期 25 年的购电协议

9月7日,巴斯夫与国家电投签署了一份为期25年的购电协议,为其位于广东省湛江市的新一体化基地采购可再生能源电力。这是双方继2022年3月签署框架协议后在可再生能源合作关系上的进一步巩固。

与国家电投的这一合作是巴斯夫进一步落实其湛江一体化基地到2025年实现100%可再生能源供电计划的又一重要里程碑,也是继2023年6月巴斯夫与中国国家发展和改革委员会签署合作意向书中德在低碳项目合作上的又一成功典范。自2025年巴斯夫湛江一体化基地的蒸汽裂解装置及其核心投入运营之时,国家电投将每年为巴斯夫湛江一体化基地供应10亿千瓦时可再生能源电力。该电力主要来自广东的专用海上风电与太阳能。

巴斯夫集团执行董事会成员凯礼博士(Dr. Markus Kamieth)表示:“巴斯夫朝着宏伟的全球气候保护目标又迈

出了坚实的一步。国家电投是全球最大的光伏发电企业、新能源发电企业和清洁能源发电企业之一。我们很高兴能与国家电投成功建立这一长期合作关系,朝着我们2050年在全球范围内实现二氧化碳净零排放的目标迈进。巴斯夫正在全面推进湛江一体化基地的建设,将其打造为可持续发展的典范,从而推动中国化工行业绿色转型,助力中国实现碳减排目标。”

国家电投副总经理徐树彪表示:“国家电投致力于建设世界一流清洁能源企业,积极助力全球能源绿色低碳转型。巴斯夫是世界领先的化工企业,双方在绿电供能、可再生能源开发、绿电转化等方面具有技术互补优势和广阔合作空间。国家电投愿与巴斯夫以湛江一体化基地合作为契机,在实现合作共赢、共同发展的同时,持续推动地方经济社会绿色可持续发展,为应对全球气候变化作出新的贡献。”(朱晟姣)