

2,4-二氨基甲苯合成过程中副产物焦油生成量影响因素研究

蒙鸿飞, 刘耀宗, 魏文慧, 杨英朝, 杨玉宁

甘肃银光聚银化工有限公司, 甘肃 白银

收稿日期: 2025年4月30日; 录用日期: 2025年6月24日; 发布日期: 2025年7月2日

摘 要

本论文通过控制变量法, 逐一研究了搅拌转速、催化剂浓度、反应温度、反应压力及反应停留时间等因素对2,4-二氨基甲苯合成过程中副产物焦油生成量的影响, 确定了降低副产物焦油生成量的最优工艺参数, 为2,4-二氨基甲苯生产过程中焦油量的控制提供了可靠的理论依据和有效的技术指导。

关键词

2,4-二氨基甲苯, 2,4-二硝基甲苯, 加氢, 焦油

Study on Influencing Factors of Byproduct Tar Generation in the Synthesis Process of 2,4-Diaminotoluene

Hongfei Meng, Yaozong Liu, Wenhui Wei, Yinzhaoyang, Yuning Yang

Gansu Yinguang Juyin Chemical Industry Co., Ltd., Baiyin Gansu

Received: Apr. 30th, 2025; accepted: Jun. 24th, 2025; published: Jul. 2nd, 2025

Abstract

This paper systematically investigates the effects of stirring speed, catalyst concentration, reaction temperature, reaction pressure, and residence time on the generation of byproduct tar during the synthesis of 2,4-diaminotoluene (TDA) using the controlled variable method. The optimal process parameters for minimizing tar formation are determined, providing a reliable theoretical basis and effective technical guidance for tar control in the industrial production of 2,4-diaminotoluene.

文章引用: 蒙鸿飞, 刘耀宗, 魏文慧, 杨英朝, 杨玉宁. 2,4-二氨基甲苯合成过程中副产物焦油生成量影响因素研究[J]. 化学工程与技术, 2025, 15(4): 189-196. DOI: 10.12677/hjct.2025.154017

Keywords

2,4-Diaminotoluene, 2,4-Dinitrotoluene, Hydrogenation, Tar

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

由 2,4-二硝基甲苯(DNT)在催化剂作用下通过加氢反应生成 2,4-二氨基甲苯(TDA), 是甲苯二异氰酸酯(TDI)生产工艺流程中的关键控制工序[1] [2]。该反应属于典型的气-液-固三相非均相催化体系, 其强放热特性与伴随大量连续、平行副反应的复杂动力学特征, 形成了多参数耦合的工艺控制难点。关键工艺参数如搅拌转速、催化剂浓度、反应温度、反应压力及反应停留时间等因素, 不仅影响反应速度, 还影响产品质量和收率。

本试验以目前工业中常用的 Ni/硅藻土为催化剂, 以乙醇为溶剂, 研究了搅拌转速、催化剂浓度、反应温度、反应压力及反应停留时间等因素对副产物焦油生成量的影响。

2. 实验部分

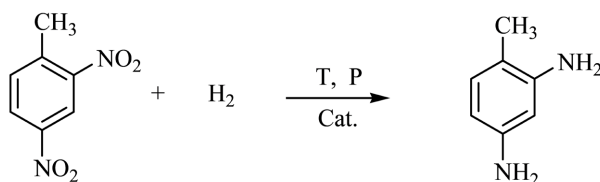
2.1. 实验试剂

2,4-二硝基甲苯(DNT)、2,4-二氨基甲苯(TDA), 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 乙醇, 分析纯, 天津市星月化工有限公司; 氢气(H₂), 纯度 99.99%; 氮气(N₂), 纯度 99.99%, 西安合浦北化学试剂有限公司; Ni/硅藻土催化剂(Ni 为 60%), 白银银泰创科有限公司。

2.2. 实验仪器

高效液相色谱仪; 热重分析仪; Agilent6820 型气相色谱仪; Parr-1.5L 加氢反应釜; 500 mL 三口烧瓶组装的减压蒸馏装置。

2.3. 反应原理



2.4. 试验步骤

先将称量好的 DNT、TDA、水、催化剂和乙醇依次加入 1.5 L 的高压反应釜, 开启搅拌至混合均匀, 在室温下用氮气和氢气依次置换反应釜, 然后关闭反应器的放空阀, 开始加热。到设定温度后, 打开稳压阀, 将其调至所需压力, 并将搅拌速率调至设定值, 待反应器压力和温度稳定后开启搅拌, 开始计时, 并定时取样分析。

试验共同条件: 温度 125℃; 压力 20 bar; 催化剂浓度 1.2%; 反应时间 50 min; 装填系数 63.8%。

2.5. 分析条件

高效液相色谱分析条件：柱温 35℃；流动相甲醇和水(1:1)；进样量 10 μL；流速 0.5 mL/min；运行时间 70 min。

热重分析条件：最高温度 450℃；升温速率 20℃/min；样品量小于等于 5 mg；氮气流速 40 mL/min。

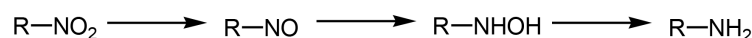
气相色谱分析条件为：柱温 160℃；气化温度 300℃；检测器温度 300℃；进样量 0.2 μL。

3. 结果与讨论

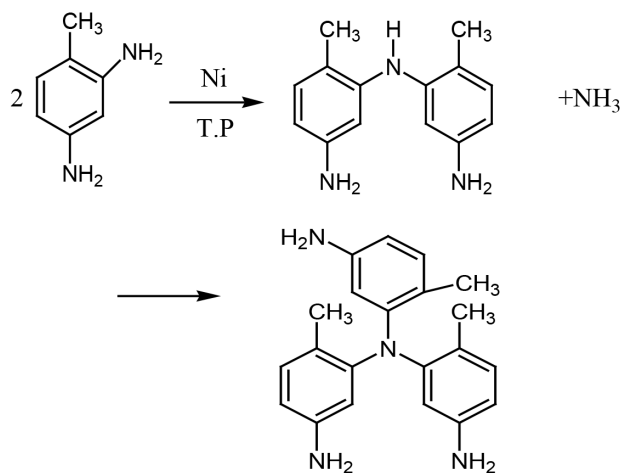
通过对氢化焦油物性数据分析得出，氢化焦油常温下为棕褐色固体，85℃度以上为棕褐色粘稠液体，熔程为 69℃~85℃，pH 值为 7，固体比重 1.15，液态比重 1.135 (85℃)；易溶于丙酮、乙醇、甲醇、乙腈等有机溶剂，微溶于水等无机溶剂；氢化焦油的组成为催化剂约 3.4%，产品 TDA 约 30%，齐聚物(焦油) 66.6% [3]。

根据二硝基甲苯催化加氢反应机理可得，氢化焦油的生成主要有两个途径：第一，产品 TDA 缩聚反应生成聚合物；第二，中间产物亚硝基和羟氨基发生齐聚反应，生成偶氮化合物[4]-[6]。具体机理如下：

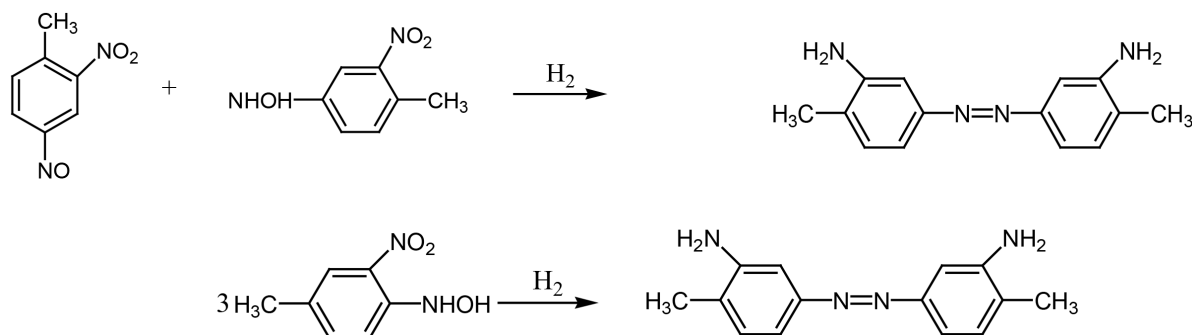
二硝基甲苯催化加氢反应机理



产物 2,4-TDA 缩聚反应机理



中间产物齐聚反应机理



备注：以上产物的 $-NH_2$ 还可继续缩聚，生成三环、四环、五环等。

3.1. 产物 TDA 缩聚反应生成焦油影响因素研究

根据工业生产实践，产物 TDA 缩聚反应主要发生在精馏段，以下为温度、催化剂及反应时间对精馏段焦油生成量的影响。试验条件为，不同的温度下进行减压蒸馏，时间 10 h，分有催化剂和无催化剂两种情况对比试验，具体实验结果如下。

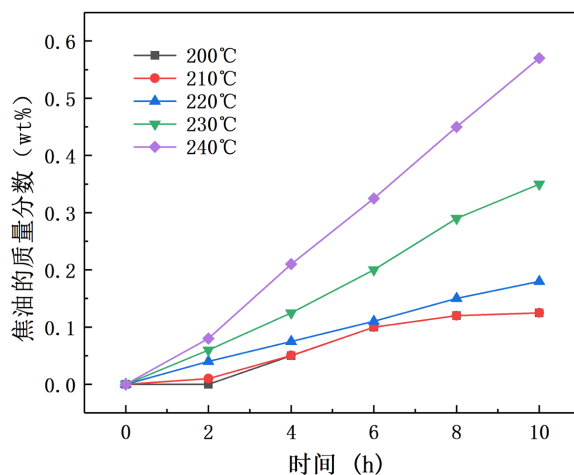


Figure 1. Effect of temperature on tar yield

图 1. 温度对焦油生成量的影响

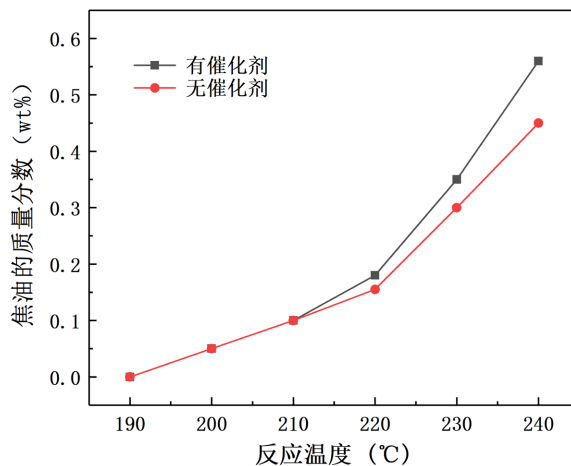


Figure 2. Effect of catalyst on tar yield

图 2. 催化剂对焦油生成量的影响

由图 1 可得，在没催化剂存在的条件下，当温度在 200℃~240℃时，有焦油生成，且随温度升高，焦油的生成量明显增多；由图 2 可得，在不同温度下做了有催化剂和没有催化剂的对比试验，其结果表明：有催化剂的情况下，焦油的生成量明显较多。

3.2. 中间产物生成焦油影响因素研究

本试验主要以 DNT 加氢反应工艺条件和数据为基础，研究了搅拌转速、催化剂浓度、反应温度、反

应压力及反应时间对副产物焦油生成量的影响。

(1) 搅拌转速对焦油生成的影响

DNT 催化加氢是气-液-固三相反应, 传质效果对反应速度有重要影响。特别是在用高活性催化剂反应时, 化学反应速度比反应物扩散速度快得多。为了研究排除内、外扩散影响下的反应本征动力学, 本试验首先研究了搅拌转速对反应速度的影响。在这部分试验中, 主要通过改变搅拌转速, 得到一个基本可以消除外扩散的搅拌转速, 用于以下的研究, 具体实验结果见图 3 和图 4。

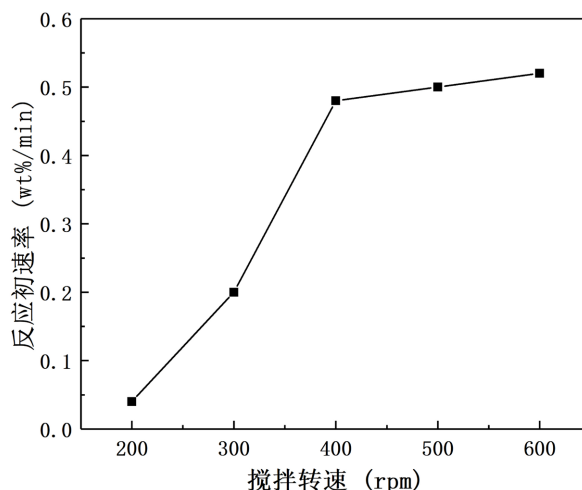


Figure 3. Effect of stirring speed on initial reaction rate

图 3. 搅拌转速对反应初速率的影响

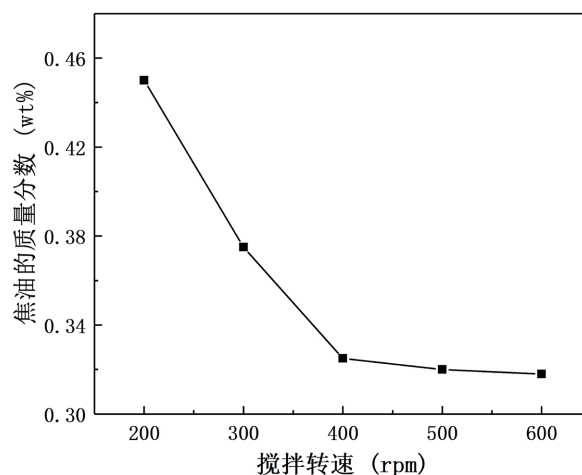


Figure 4. Effect of stirring speed on tar yield

图 4. 搅拌转速对焦油生成量的影响

由图可得, 搅拌转速提高有利于传质, 加快了反应速度, 但搅拌转速进一步提高时反应速度的变化趋于平缓, 当搅拌转速达到 400 rpm 以后, 反应速度趋于平稳; 副反应所生成焦油的量在 450 rpm 之前, 随转速加快而明显减少, 450 rpm 之后减少趋势平缓。对此现象的解释是, 在低转速条件下, 氢气在液相中受传质速率限制, 催化剂表面的可还原物(DNT 和中间体)未能得到及时还原, 从而生成齐聚物, 为焦油的主要来源。

(2) 催化剂浓度对焦油生成的影响

在 DNT 液相催化加氢反应中, 催化剂浓度是影响加氢反应效果的主要因素之一, 以下为其他条件不变的情况下, 催化剂浓度对副产物焦油生成量影响的试验结果, 具体关系见图 5。

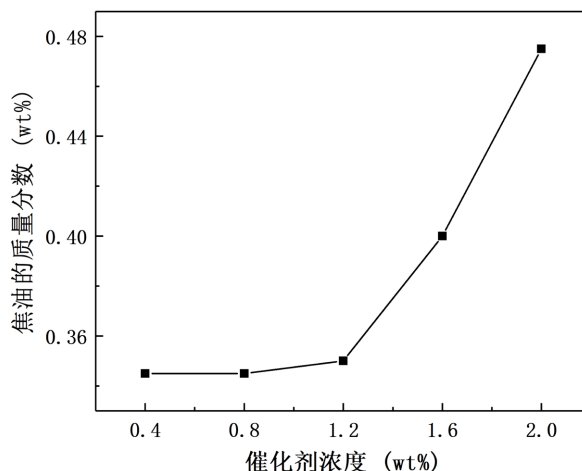


Figure 5. Effect of catalyst concentration on tar yield

图 5. 催化剂浓度对焦油生成量的影响

由图可知, 随催化剂浓度的增加, 副产物焦油的生成量前期无明显变化, 当浓度超过 1.6%, 副产物焦油生成量明显增多。对此现象的解释是, 催化剂浓度较低时, 催化剂虽实现了高负荷运行, 但 DNT 的反应速度较慢, 反应物(H_2 和 DNT)相对过量, 副反应较少; 催化剂浓度较高时, 催化剂呈低负荷运行, 反应体系中, 氢气的量不足而导致副反应加速, 焦油量增加。

(3) 温度对焦油生成的影响

DNT 加氢反应是强放热反应, 因此选择合适的加氢反应的温度及换热方式是非常重要的。此研究参考了目前工业化中的数据, 主要完成了在其他条件一定的情况下, 反应温度对副产物焦油生成量的影响, 具体关系见图 6。

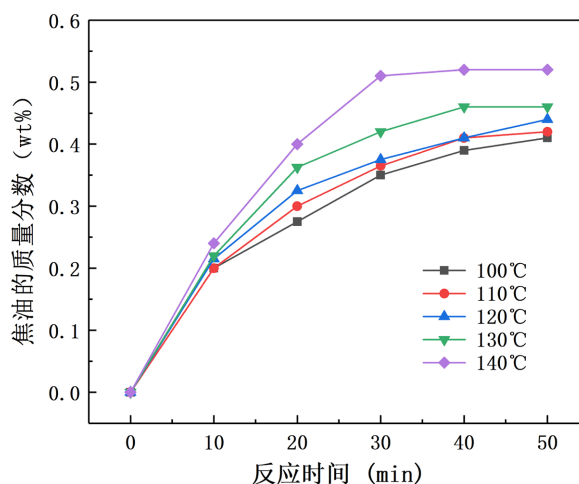


Figure 6. Effect of temperature on tar yield

图 6. 温度对焦油生成量的影响

由图可得,当温度高于 130℃时,副产物焦油的生成量明显增多,即 TDA 的选择性也随之下降。从理论上讲,升温能加快加氢反应的速度,但温度过高,又会促进副反应进行。对此现象的解释是,升高反应温度,理论上可加快体系中反应速度,但在该反应条件下,当温度超过 130℃时,形成副产物焦油的反应速度增长得更快,焦油的生成量将明显增加。

(4) 压力对焦油生成的影响

以下为其他条件不变的情况下,氢气压力对 DNT 加氢反应初速率和副产物焦油生成量的影响,具体关系见图 7。

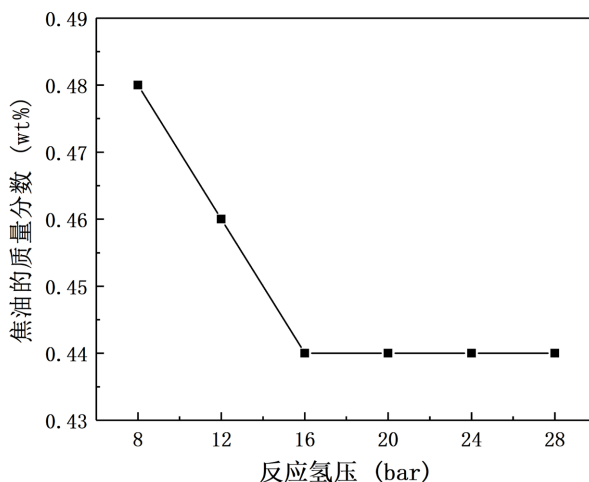


Figure 7. Effect of pressure on tar yield
图 7. 压力对焦油生成量的影响

由图可得,在研究范围内,副产物焦油的生成量随反应压力的升高而减少。从理论上讲,在 DNT 液相催化加氢反应中,反应速度与反应液中氢气浓度成正比,然而过高的氢气压力,也会影响加氢反应的选择性。另外,在该反应条件下,反应体系中氢气量的不足,会导致催化剂低负荷运行,反应所生成的中间体,未能得到及时还原,而在催化剂表面发生齐聚反应,形成焦油;相反,若液相中有足量或过量的氢气存在,就能抑制部分中间体的齐聚反应,使副产物焦油的生成量减少。

(5) 停留时间对焦油生成的影响

小试试验为间断釜式反应,无法实现对停留时间的研究,由以上实验结果可得,当 DNT 加氢反应结束后, TDA 在 Ni 催化剂存在的条件下,无明显缩聚反应发生。

在 DNT 加氢的连续化生产工艺中,反应停留时间,对焦油的生成量有一定影响,具体情况分析如下:

在目前的设备及工艺条件下(设备结构、搅拌转速,反应温度、氢气压力、催化剂浓度),每个反应器都存在一个最短允许停留时间 $T_{\min}$, T_x 为实际反应停留时间。

当 $T_x > T_{\min}$ 时,可还原物转化率接近 100%,中间产物在反应器内已得到充分还原,反应不存在后移,整个加氢反应都能在足量的氢气状态下进行,有中间产物齐聚反应生成焦油的反应得到了抑制,即反应段焦油生成量明显较少;

当 $T_x < T_{\min}$ 时,反应将出现后移现象,即部分可还原物和中间体将进入保护反应器内继续反应,因缺少足量的氢气及传质效果,将有大量的副反应发生(由中间体齐聚引起的反应),反应段所生成的焦油量将明显增多。

目前生产中,可改变反应在反应器中停留时间的因素只有两个,一是催化剂浓度,降低催化剂浓度(即降低催化剂的消耗量),最短停留允许值 $T_{\min}$ 将变大;二是生产负荷,提高生产负荷,可缩短实际停留时间 T_x 。

4. 结论

(1) 精馏段温度、催化剂浓度和停留时间对焦油生成影响研究表明:温度为主要因素,在研究范围内,随温度升高焦油量增加;有催化剂情况下,温度越高焦油量明显较多。

(2) 反应段温度、压力、催化剂浓度和停留时间对焦油生成影响的研究表明:温度和压力为主要因素,在研究范围内,随反应温度升高焦油生成量明显增多;氢气压力越大焦油生成量将明显减少。

(3) DNT 加氢生产工艺中,当实际停留时间 T_x 大于最短允许停留时间 $T_{\min}$ 时,反应段焦油生成量明显较低,其生成量不受停留时间影响;当实际停留时间 T_x 小于最短允许停留时间 $T_{\min}$ 时,反应将出现后移现象,反应段所生成的焦油量随 T_x 减小明显较多。

综上所述,通过焦油生成影响因素的研究试验,确定了降低副产物焦油生成量的最优工艺参数:反应段采用自吸式搅拌装置,控制搅拌转速为 450 rpm,催化剂浓度维持在 0.9~1.4 wt%,反应温度设定为 $115^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$,氢压 ≥ 22 bar,停留时间需根据具体工艺条件进行动态调整;精馏段需在物料进入焦油塔之前分离出催化剂或使催化剂完全失活,同时控制精馏温度为 $190^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$,并确保出焦油温度稳定在 $130^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 范围内。该实验结果可为 2,4-二氨基甲苯生产过程中焦油量的控制提供可靠的理论依据和有效的技术指导。

参考文献

- [1] 黄翊. 甲苯二异氰酸酯主要生产工艺对比[J]. 中国新技术新产品, 2012(5): 12.
- [2] 朱海强. 甲苯二异氰酸酯的生产工艺探讨[J]. 化工管理, 2018(27): 121-122.
- [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, 21(4): 31-33.
- [4] 李贵贤, 杨磊, 马建军, 等. Ni/硅藻土催化 2,4-二硝基甲苯加氢反应研究[J]. 聚氨酯工业, 2009, 24(1): 30-32+36.
- [5] 赵明辉. 2,4-二硝基甲苯催化加氢制 2,4-二氨基甲苯反应工艺及动力学研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [6] 陈彭, 唐成黎, 赵明辉, 等. Ni/HY 催化剂上 2,4-二硝基甲苯催化加氢合成 2,4-二氨基甲苯反应动力学研究[J]. 高校化学工程学报, 2018, 32(5): 1119-1126.