

# 分子蒸馏技术在游离 TDI 分离上的应用

王建中 (上海华生化工厂, 200002)

**摘要:** 采用分子蒸馏技术解决了 TMP/TDI 加成物中游离 TDI 的分离, 使产品中游离 TDI 的含量控制在 0.5% 以下。

**关键词:** 蒸馏技术; 游离 TDI; 分离

## 1 前言

由甲苯二异氰酸酯 (TDI) 同含羟基化合物反应, 合成聚氨基甲酸酯的技术, 广泛应用于与涂料配套的固化剂生产中。例如用三羟甲基丙烷 (TMP) 与 TDI 反应制取加成物, 以及用 TDI 制得的预聚物、三聚体等, 均因其优异的性能被广泛使用。

但在我国, 沿袭几十年的生产工艺所制得的固化剂产品中游离 TDI 的含量居高不下, 一般均在 2% 以上, 最高可达 6%, 在应用时由于游离 TDI 的挥发, 既对操作人员的身体健康造成很大危害, 同时对环境也造成影响、浪费了资源。长期以来对如何降低固化剂中游离 TDI 含量的研究一直没有停止过, 但终因其难度大, 一直未解决。

从 2000 年开始, 上海华生化工有限公司将北京某大学研究开发的分子蒸馏技术应用于固化剂中游离 TDI 的分离, 终于获得了成功。目前已能生产 S685 固化剂、TMP/TDI 加成物以及 TDI 三聚体等产品。固化剂中游离 TDI 的含量稳定控制在 0.5% 以下, 达到了国际同等水平 (HDI 缩二脲、三聚体中游离 HDI 单体的分离已完成了实验室试验)。

分子蒸馏是一项尚未广泛应用于工业化生产的分离技术, 它可解决大量常规蒸馏技术所不能解决的问题, 不同于蒸馏或精馏技术, 也不同于众所周知的薄膜蒸发技术。分子蒸馏是一种特殊的液-液

分离技术, 能在极高真空下操作, 它依据分子运动平均自由程的差别, 能使液体在远低于其沸点的温度下将物料分离, 特别适用于高沸点、热敏性及易氧化物系的分离。由于其具有蒸馏温度远低于物料的沸点、蒸馏压强低、受热时间短、分离程度高等特点, 因而能大大降低高沸点物料的分离成本, 极好地保护了热敏性物料的品质。

## 2 分子蒸馏的基本原理

### 2.1 分子运动平均自由程

分子都在不断运动, 并且都要与其它分子发生碰撞, 假设单位体积中的分子数为  $N$ , 分子运动的平均速率为  $c_a$  分子的碰撞半径为  $r$ , 碰撞直径  $d = 2r$ 。由热力学原理可知, 每秒内一个分子与其它分子碰撞的次数为:

$$z = \sqrt{2} c_a d^2 N \quad (1)$$

每秒内单位体积中分子的总碰撞次数应为:

$$z = 2N^2 d^2 \sqrt{\frac{RT}{M}} \quad c_a = \sqrt{\frac{8RT}{M}} \quad (2)$$

由式可知,  $z$  与分子的碰撞直径的平方成正比, 但应注意, 直径越大的分子往往其分子量  $M$  也越大, 它们对  $z$  的影响正好相反, 所以分子的本性对  $z$  没有多大影响。另外式中温度仅以  $\sqrt{T}$  的形式出现, 它对  $z$  的影响也不显著。对  $z$  影响最大的是  $N$ ,  $z$  与  $N^2$  成正比,  $N$  又与压力  $P$  成正比, 因此如提高压力, 分子的碰撞次数会增加。

从一个分子与其它分子的碰撞次数  $z$  就可以得

出分子平均自由程的表示式:

$$m = \frac{c_a}{z} = \frac{c^2}{\sqrt{2}N d^2 c_a} = \frac{1}{\sqrt{2}N d^2} = \frac{0.707}{N d^2} \quad (3)$$

由上式可知, 平均自由程只与分子的碰撞直径及单位体积内的分子数有关, 而与分子的平均速率  $c_a$  无关。对于一定的气体,  $d$  是一常数, 所以平均自由程  $m$  与  $N$  成反比, 即气体越稀薄, 自由程越大。

$$\text{上式也可改写成: } m = \frac{K}{\sqrt{2}} \cdot \frac{T}{d^2 P} \quad (4)$$

式中,  $d$  为分子有效直径;  $p$  为分子所处空间的压强;  $T$  为分子所处环境的温度;  $k$  为波尔兹曼常数。

分子运动自由程分布规律可用概率公式表示:

$$F = 1 - e^{-l/m} \quad (5)$$

式中:  $F$ —自由程小于或等于  $m$  的概率;

$m$ —平均自由程;

$l$ —分子运动自由程。

对于一群相同状态下的分子, 其自由程等于或大于平均自由程  $m$  的概率为:

$$1 - F = e^{-l/m} = e^{-1} = 36.8\%$$

由分子运动平均自由程的公式可以看出, 不同种类的分子, 由于分子有效直径不同, 其平均自由程也不相同, 换句话说, 不同种类的分子逸出液面后不与其他分子碰撞的飞行距离是不相同的。分子蒸馏技术正是利用不同种类分子逸出液面后平均自由程不同的性质实现的。

## 2.2 影响分子运动平均自由程的因素

由  $m = \frac{K}{\sqrt{2}} \cdot \frac{T}{d^2 P}$  可知, 温度、压力及分子的有效直径是影响分子运动平均自由程的主要因素, 物质确定以后, 分子的有效直径一定, 当温度升高, 分子运动加剧, 分子运动自由程增加; 当温度一定时, 压力降低, 单位体积的分子数减少, 分子碰撞的概率降低, 分子运动的平均自由程增加。

## 2.3 分子蒸馏的基本原理

液体混合物受热后, 分子运动加强, 当某分子得到足够的能量后就会从液面逸出, 成为气相分子, 随着液面上方气相分子的增加, 有一部分气相分子重新返回液相。在外界条件不变的情况下, 经过一段时间后分子的逸出和返回的数量相等, 从宏观上看, 这时就达到了动态平衡。

由于不同种类的分子, 其有效直径不同, 分子

运动的平均自由程也不同。温度、压力恒定不变时, (4) 可简化为:

$$m = f\left(\frac{1}{d^2}\right) \quad (6)$$

由 (6) 式可知, 当  $T$ 、 $P$  一定时, 分子运动的平均自由程与分子的有效直径的平方成反比。即分子有效直径大的分子运动的平均自由程短, 分子有效直径小的分子运动的平均自由程大。此时如果在小分子能达到而大分子不能达到的距离上放一冷凝器, 将小分子冷凝为液体, 不断从气相中分离, 平衡就被打破, 液相混合物中的分子又会逸出成为气相分子。只要时间足够长, 混合物就被分离提纯了。

分子蒸馏的分离作用就是依据液体分子受热会从液面逸出, 而不同种类的分子在气相中运动的平均自由程不同的性质来实现的。

液体混合物沿加热板自上而下流动, 被加热后能量足够的分子逸出液面, 轻分子的分子运动平均自由程大; 重分子的分子运动平均自由程小。如果在离液面距离小于轻分子运动的平均自由程而大于重分子运动的平均自由程处, 设置一冷凝板, 此时气体中的轻分子能够到达冷凝板, 并不断地被冷凝, 从而破坏了体系中轻分子的动态平衡, 而使混合液中的轻分子不断逸出; 相反, 气相中的重分子因不能到达冷凝板, 很快与液相中的重分子趋于动态平衡, 表现上重分子不再从液相中逸出, 这样液体混合物便达到了分离的目的。

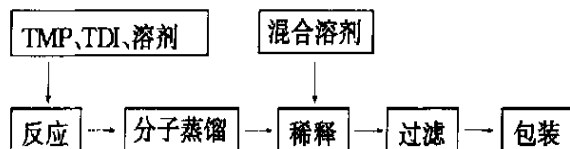
## 3 分子蒸馏技术在固化剂中游离 TDI 分离上的应用

用 TDI 合成的聚氨酯固化剂, 由于 TDI 固有的活性, 既不能与含活性基团的物质例如醇类、胺类及水等共存, 也不能长时间的经受高温。这就限制了固化剂中的游离 TDI 不能用简单蒸馏或蒸发的方法来脱除。根据笔者的试验, TMP/TDI 加成物用减压蒸馏法脱除游离 TDI 时, 游离 TDI 还未达到期望的含量, 样品已经固化; 用溶剂共沸法脱除游离 TDI, 同样还未达到要求, 物料已经固化。S685 固化剂的情况更糟, 比加成物更难处理。也就是说, 固化剂中的游离 TDI 用一般蒸馏、精馏等常规方法是不可能做到游离 TDI 含量达到 0.5% 以下的。

分子蒸馏技术最恰当地解决了这一分离技术上

## 国内外涂料工业

的难题。以分子蒸馏技术分离固化剂中游离 TDI 的工艺路线如下 (TMP/TDI 加成物)。



利用上述工艺,成功地解决了 TMP/TDI 加成物中游离 TDI 的分离,首先解决了 S685 固化剂中游离 TDI 的分离,此项成果不仅是国内首创,在国际上也无先例。由于 S685 固化剂用料及工艺上的复杂性,在通常下认为,不管用何种分离方法,要想把游离 TDI 含量降到 0.5% 以下是不可能的,不少涂料行业内的技术人员,在 GB18581 标准实施以后,已经把 S685 系列涂料品种排除出研究范围。但事实说明,采用分子蒸馏技术同样可以解决 S685 固化剂中游离 TDI 的分离。从生产的产品中随机抽取了三批样品,固体含量在 46% ~ 50%, -NCO 含量为 5.2%,由国家涂料质量监督检验

中心对 3 批产品进行了检验,游离 TDI 含量分别为 0.39%、0.31%、0.35%。其产品得到用户的普遍好评,除了原有的施工方便、色泽鲜艳、漆膜丰满等优点外,其气味明显降低、对呼吸道的刺激性减小。除此以外,漆膜的干燥时间比原来也有所提高。

采用该技术自 2002 年投产至今,装置运行稳定,目前已能生产 TMP/TDI 加成物、S685 固化剂及 TDI 三聚体,产品中游离 TDI 的含量控制在 0.5% 以下,达到了国外同等水平,为我国固化剂的生产填补了一项空白。

## 参考文献

- [1] 虞兆年等.《涂料工艺》.第二分册,1995,3
- [2] 冯武文,杨村,于宏奇.分子蒸馏技术及其应用.《化工进展》,1998,(6)
- [3] 冯武文,杨村,于宏奇.一种新型分离技术—分子蒸馏技术.《化工生产与技术》,2000,4
- [4] 杨村,冯武文,刘玮,于宏奇.分子蒸馏技术在高聚物精制中的应用.“中国环氧树脂及其应用技术国际会议论文集”,2000,10

## 招 聘 启 事 Bayer

Bayer Shanghai Pigments Co., Ltd. is a Joint Venture of Bayer (China) Co., Ltd., which produces and sells high-grade synthetic iron oxide pigments. The company started operation from 1996, with its rapid development, more than 70% of the products are exported to the world market. Now it is looking for

### Technical Engineer 技术工程师

#### Job responsibilities 主要职责:

- \* iron oxide application in paint, colorants industry  
氧化铁颜料在油漆、涂料上的应用
- \* new product development  
新产品的开发
- \* customer service support  
客户服务

- \* Several years relevant experience in paint & colorant industry, with multinational companies preferred  
多年油漆、涂料行业相关经验,如有外企相关工作经验的更佳
- \* Mature with good interpersonal skills and self-motivated team player  
性格成熟稳重,具有良好的沟通能力和团队精神,能够自我激励

#### Requirements 职位要求:

- \* Bachelor degree, major in chemistry related  
本科学历,化工专业
- \* Good communication skill in English (written & oral)  
具备一定的英语沟通能力
- \* Proficient in using computer  
计算机操作能力

Interested candidate please send your application letter including English/Chinese resume, recent photo, copy of ID/academic certificate and salary expectation within 2 weeks to the following contact person:  
上海市普陀区祁连山路 845 号 拜耳上海颜料有限公司  
人事部曹小姐 (PC 200331)

### **Study on the dispersibility of the dispersing agent from polyacrylic salt with alcoholic amines**

Ma Li-ahi and his co-workers (31)

By using different alcoholic amines in neutralization, study their influences on the dispersibility of pigments. the results told us, the dispersibility is not only related with the firmness of the dispersing agent binding to the pigment, but also related with the shape of the adsorbability of the dispersing agent. shape A adsorbability is preferred for good dispersibility.

### **Influence factor of high PVC interior wall latex paint on contrast ratio and other performances**

Liu Hong-ping and coworkers (34)

The author gives his view point on the factors which may influence the contrast ration and storage stability.

### **The use of color paste for general uses and modern color matching technique in architectural fluro-carbon coatings**

Gong Yong-zhong (37)

Several questions happened in the color matching of the coatings were discussed.

### **New process for making latex paint**

Yu Ning; Lu Pei-he (40)

a mill like pebble mill which is made with porcelain balls and jar may be used for making latex paint. No pollution is occurred in this process. The film of the latex paint made with this process has higher bulkness.

### **The use of molecular distillation technique in removing the free TDI from the isocyanate pro-polymer**

Wang jian-zhong (42)

One may keep the free TDI content well under 0.5 % by using this technique.

### **Coatings with different VOC content should use corresponding testing standard**

Yin Jian-wu; Cao Lei (45)

Two standards used in foreign countries for testing low VOC content coatings are introduced. To test low VOC coatings with these standards and compare the results with the result obtained from testing with our state standard.

### **Market prediction, new products introduction and new technologies progresses**

Bian Yun-jing (47)

---

## **China Paint**

Sponsor: China National Coatings Industry Association

Editor: The Editorial Office of 《China Paint》

Address: NO. 1, Liu Pu Kang Street, Beijing, China

Post Code: 100011 Tel: (010) 82037917 Fax: (010) 82037920

International Standadization Number: ISSN 1006 - 2556

China Publisher Number: CN 11 - 3544/ TQ

Distribution Number Abroad: 4533 BM