

HDI/癸二酸二辛酯二元体系气液平衡数据的测定及关联

池亚芳^{1,2} 贺鹏^{2*} Muhammad Ammar² 王利国^{2,3} 曹妍² 刘辉¹ 李会泉^{2,3}

(1. 北京化工大学 化学工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029; 2. 中国科学院过程工程研究所, 中国科学院绿色过程与工程重点实验室, 湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 北京 100190; 3. 中国科学院大学 化学与化工学院, 北京 100080)

摘要: 采用准静态方法测定了 368.75 ~ 423.00 K 温度范围内 1,6-己二异氰酸酯(HDI)单组分的饱和蒸汽压,以及 HDI 与癸二酸二辛酯(DOS)在 369.81 ~ 424.55 K 温度范围内的气液相平衡数据。借助 Aspen Plus 软件对实验数据进行回归,得到了溶液理论中非随即(局部)双液体(NRTL)模型方程、Wilson 模型参数及关联偏差,结果表明,两种模型拟合得到的温度平均绝对偏差均小于 1.55 K。进而计算了二元组分相对挥发度,发现 HDI 与 DOS 在 0.300 ~ 0.900 kPa 范围内存在最高共沸现象,共沸物中 HDI 的摩尔分数为 0.105 ~ 0.112。因此,在 HDI 精制分离时,循环溶剂中会携带 10% 左右的 HDI。

关键词: 气液平衡; 共沸物; 计算机模拟; 异氰酸酯; Aspen Plus

中图分类号: TQ028.8 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2017.05.007

引言

异氰酸酯是合成高端聚氨酯的重要中间体,其中 1,6-己二异氰酸酯(HDI)是目前应用最为广泛的一种脂肪族异氰酸酯^[1]。相比于芳香族的二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、苯异氰酸酯(TDI)等,HDI 的饱和直链烷烃结构使得其聚氨酯衍生物具有色泽鲜艳、硬度适中、不泛黄、抗粉化、耐户外曝晒等优点^[2]。因此,HDI 广泛应用在汽车飞机 OEM 涂料、高档木制家具漆、防腐蚀涂料及光稳定性好的粘结剂等方面^[3-5]。目前 HDI 主要采用光气法合成^[6],此技术路线存在污染环境、副产物盐酸腐蚀设备等缺点^[7],因此开展非光气法合成 HDI 的研究至关重要。

在各种非光气合成 HDI 路线中,以液相溶剂为热载体的己二氨基甲酸甲酯(HDC)热解制备 HDI 反应条件温和、副产物可循环利用^[8-9],具有广阔的

工业化发展前景^[10]。在目前所报道的热解溶剂中^[11],癸二酸二辛酯(DOS)具有良好的热稳定性和化学稳定性,是理想的 HDC 热解制备 HDI 的溶剂热载体^[12],在该溶剂体系下,HDI 的收率最高可达到 66.51%^[13]。以本课题组新开发的分子筛为催化剂,在癸二酸二辛酯体系中热解 HDC,HDI 的收率可达到 83.8%^[14]。因此癸二酸二辛酯是非常有应用潜力的 HDC 热解溶剂。HDC 热解反应结束后,为获得高纯度的 HDI 产品并实现溶剂循环回收利用,需进行 HDI 与溶剂二元体系的分离。二元体系分离过程的设计和优化需要相应的热力学数据,但迄今为止,针对 HDI 及其混合物相关气液相平衡数据测定的研究开展极少。徐勉等^[15]采用自制的气液平衡釜测定了 HDI 与苯甲酸乙酯、丁二酸二乙酯、己二酸二甲酯的气液相平衡数据,但仅研究了 0.55 kPa 压力下二元组份的气液相平衡。且现有文献中并没有关于 HDI 和 DOS 二元体系的气液相平衡数据的报道。

因此,本文采用准静态的方法测定了 368.75 ~ 423.00 K 温度范围内 HDI 单组份的饱和蒸汽压,以及 HDI 与癸二酸二辛酯在 369.81 ~ 424.55 K 温度范围内的气液相平衡数据,并使用 Aspen Plus 软件对实验数据进行了回归,关联得到了 Wilson 及溶液理论中非随即(局部)双液体(NRTL)模型参数,为

收稿日期: 2017-02-17

基金项目: 国家自然科学基金(21476244); 中国科学院青年创新促进会; 国家自然科学基金青年基金(21406245)

第一作者: 女, 1990 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: phe@ipe.ac.cn

HDI 的精制分离提供基础物性数据。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

1.1.1 实验原料

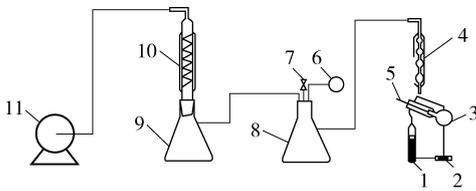
1,6-己二异氰酸酯(HDI),工业级,烟台万华有限公司;癸二酸二辛酯(DOS),分析纯,国药集团有限公司。

1.1.2 实验仪器

斜式沸点仪(CP-II),杭州市浙化玻璃经营部;高真空油泵(RV-3),英国爱德华公司;真空压力计(KJLC354),美国科莱斯特公司;单回路显示温控仪(HB-C703-01-23-HL-P),香港汇邦科技有限公司;电子天平(AL104-IC),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.2 实验装置

在采用传统的沸点仪测定沸点时,体系达到稳定状态的同时需要液体达到足够的气化量^[16-17],在此状态下,系统难以达到准静态。为达到准静态的操作方式,本文对传统的沸点仪进行了两方面的改造:(1)将直式沸点仪改为斜式沸点仪,以降低液体提升高度;(2)通过增大机械驱动力的方式降低加热功率^[18]。改造后的沸点仪如图1所示。实验温度由温控仪测定,精度为0.1 K,系统真空度由真空压力计测定,精度为0.1 Pa。装置可靠性检验与前期工作使用的方法一致^[19]。



1—电加热棒;2—磁力转子;3—斜式沸点仪;4—一级冷凝;5—精密温度计;6—真空压力计;7—针阀;8—缓冲瓶1#;9—缓冲瓶2#;10—二级冷凝;11—真空泵。

图1 实验装置图

Fig. 1 The all-glass inclined ebulliometer

1.3 实验方法

样品的气液相平衡测定方法如下:准确称量85 g的样品,精度为0.0001 g,通过CP-II斜式沸点仪的冷凝管接口注入沸点仪中。打开真空泵调节压力至指定压力,利用加热棒加热样品,缓慢升温直至液体过热,蒸汽与液体混合物喷向温度计套管,当温度

计读数保持稳定达到30 min时,记录此时的压力及温度。调节压力,记录多组温度压力数据。HDI在高温下易发生自聚反应,因此,物料在高温下回流时间不宜过长,每4 h需采用一组新料。

2 热力学模型

2.1 气液平衡基本方程

当气液两相达到平衡时,有气液平衡计算通式

$$\varphi_i^V p y_i = \gamma_i p_i^S \varphi_i^S \exp \int_{p_i^S}^p \frac{V_i^L}{RT} dp \quad (1)$$

其中, T 、 p 分别为体系的温度、压力, y_i 为气相中组分*i*的摩尔分数, φ_i^V 为气相混合物中组分*i*在体系温度为 T 、压力为 p 时的逸度系数, p_i^S 为纯组分*i*在体系温度 T 时的饱和蒸汽压, φ_i^S 为纯组分*i*在体系温度与其饱和蒸汽压 p_i^S 下的逸度系数, V_i^L 为纯组分*i*在体系温度 T 时的液相摩尔体积, γ_i 为组分*i*的活度系数, $\exp \int_{p_i^S}^p \frac{V_i^L}{RT} dp$ 为poynting因子,是压力对液相逸度影响的校正。

低压下,可将HDI与癸二酸二辛酯二元体系的气相视为理想气体, $\varphi_i^V = 1$, $\varphi_i^S = 1$, $\exp \int_{p_i^S}^p \frac{V_i^L}{RT} dp = 1$,可得低压下溶液为非理想溶液的气液平衡关系式^[20]

$$p y_i = p_i^S x_i \gamma_i \quad (2)$$

其中, p 为系统压力, y_i 、 x_i 分别为气相、液相摩尔分数, γ_i 为液相中组分*i*的活度系数, p_i^S 为纯组分*i*的饱和蒸汽压^[21]。

2.2 Wilson模型

Wilson模型引入了局部组成的概念,在由分子*i*与分子*j*组成的溶液中,由于*i-i*与*i-j*之间的相互作用不同,在分子*i*周围出现分子*i*和分子*j*的概率不仅取决于其组成 x_i 和 x_j ,还与相互作用的强弱有关。

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^N x_j A_{ij} \right) - \sum_{k=1}^N \left(\frac{x_k A_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j A_{kj}} \right) \quad (3)$$

其中

$$A_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp \left[\frac{-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT} \right] \quad (4)$$

V_i^L 、 V_j^L 为系统温度下的纯液体摩尔体积, $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ 、 $(\lambda_{21} - \lambda_{22})$ 为能量参数。

2.3 溶液理论中非随即(局部)双液体(NRTL)模型方程

NRTL 方程^[21]是对 Wilson 方程进行修正,并在双流体理论的基础上提出的,如式(5)所示

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^N x_j \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \right) \quad (5)$$

其中,模型参数 τ_{ij} 和 G_{ij} 分别表示为

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT} \quad (6)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (7)$$

式中, $g_{ij} - g_{ii}$ 是能量参数, α_{ij} 为非无规参数,且有 $\alpha_{ji} = \alpha_{ij} = \alpha$ 。对于非极性体系, NRTL 模型的非随机性因子 $\alpha_{ij} = 0.3$ 。

2.4 相对挥发度

相对挥发度定义如式(8)所示

$$\alpha = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (8)$$

其中, y 和 x 分别为相应组份气、液相的摩尔分数。

3 结果与讨论

3.1 HDI 饱和蒸汽压

由式(2)可知,气液相达到平衡时气相组成的计算需用到纯组分 i 的饱和蒸汽压 p_i^s 。因此,本文测定了纯组分 HDI 在 368.75 ~ 423.00 K 的饱和蒸汽压,具体数据如表 1 所示。利用 Aspen Plus 软件拟合得到了 Antoine 方程参数, $A = 62.12$, $B = -7258.20$, $C = -7.30$ 。图 2 为 Antoine 方程对 HDI 饱和蒸汽压数据的拟合结果。经计算可得,实验测得的 HDI 的饱和蒸汽压与拟合值的平均绝对偏差为 0.298%, 据此认为得到的 Antoine 方程参数可信。

表 1 HDI 饱和蒸汽压数据

Table 1 The vapor pressure data of HDI

T/K	p/kPa	T/K	p/kPa
368.75	0.253	409.05	2.002
380.71	0.484	413.70	2.490
389.15	0.745	419.91	3.174
398.85	1.130	423.00	4.001

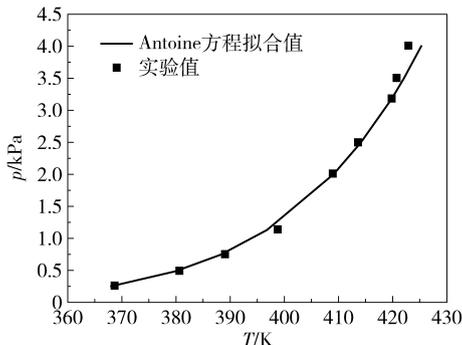


图 2 HDI 饱和蒸汽压曲线

Fig. 2 Vapor pressures of HDI

3.2 HDI/癸二酸二辛酯二元体系的 T-p-x 数据

在拟合得到 HDI 的 Antoine 方程的基础上,测定了 HDI 与癸二酸二辛酯在 0.300、0.400、0.500、0.700、0.900 kPa 压力下二元体系气液相平衡数据。实验温度低于 424.55 K,以防止 HDI 聚合。HDI 的摩尔分数分别为 0.350、0.500、0.650、0.750、0.857、0.950。准静态方法认为 HDI 的液相组成 x_i 与进料组成 z_i 近似相等,气相组成可由液相计算得出。得到 HDI 的 Antoine 方程

$$\ln p_i^s = 62.12 - \frac{-7258.20}{-7.30 + T}$$

实验所得数据经 Aspen Plus 拟合,实验值与拟合值如表 2 所示,图 3 为二元组分的 T-p-x 数据。可以看到,在 0.300 ~ 0.900 kPa 压力范围内, NRTL 模型和 Wilson 模型拟合结果与实验结果吻合程度较高,温度平均绝对偏差分别为 1.56 K 和 1.55 K。在 0.300 kPa 压力下温度平均绝对偏差最小,这是由于温度较低时 HDI 比较稳定。在所测量的压力范围内,平均绝对偏差随压力的增大而减小,这是由于在高真空的压力下,实验操作更难达到稳定状态。

实验值与 NRTL 模型、Wilson 模型拟合值的绝对偏差结果如表 3 所示。可以看到, NRTL 模型的温度平均绝对偏差为 1.56 K,而 Wilson 模型的温度平均绝对偏差为 1.55 K。NRTL 模型与 Wilson 模型的压力平均绝对偏差和组成平均绝对偏差分别为 0.002、0.001。因此, NRTL 模型和 Wilson 模型均可以对 0.300 ~ 0.900 kPa 下测量的气液相平衡数据进行准确地回归。

3.3 相对挥发度

为考察将 HDI 产品从 HDI/癸二酸二辛酯二元体系中分离的难易程度,在 Wilson 模型拟合值的基础上研究了 0.300 ~ 0.900 kPa 压力范围内 HDI/

表2 不同压力下 HDI-癸二酸二辛酯二元气液相平衡数据
Table 2 VLE data for the HDI and DOS system at different pressures

x^* (HDI)	T^*/K	p^*/kPa	y		T/K		$\Delta T/K$		γ_1		γ_2	
			NRTL	Wilson	NRTL	Wilson	NRTL	Wilson	NRTL	Wilson	NRTL	Wilson
0.950	369.81	0.300	0.99999	0.99999	371.81	371.78	2.00	1.97	1.002	1.005	1.036	1.039
0.857	371.81	0.300	0.99997	0.99998	373.57	373.51	1.76	1.70	1.010	1.015	0.943	0.922
0.750	374.48	0.300	0.99995	0.99995	375.99	375.98	1.51	1.50	1.014	1.014	0.921	0.917
0.650	378.12	0.300	0.99990	0.99990	378.84	378.88	0.72	0.76	1.005	1.002	0.932	0.937
0.500	385.42	0.300	0.99975	0.99975	384.60	384.63	0.82	0.79	0.968	0.966	0.959	0.964
0.350	392.38	0.300	0.99934	0.99934	392.88	392.80	0.50	0.42	0.908	0.912	0.978	0.982
ADD					1.22	1.19						
0.950	375.65	0.400	0.99999	0.99999	377.12	377.10	1.47	1.45	1.001	1.003	0.997	1.007
0.857	377.15	0.400	0.99997	0.99997	378.98	378.93	1.83	1.78	1.006	1.009	0.941	0.928
0.750	379.25	0.400	0.99993	0.99993	381.53	381.51	2.28	2.26	1.005	1.007	0.927	0.924
0.650	383.65	0.400	0.99987	0.99987	384.59	384.60	0.94	0.95	0.992	0.991	0.936	0.939
0.500	392.60	0.400	0.99968	0.99968	390.89	390.89	1.71	1.71	0.940	0.940	0.952	0.959
0.350	401.65	0.400	0.99911	0.99911	400.26	400.13	1.39	1.52	0.847	0.853	0.966	0.972
ADD					1.60	1.61						
0.950	378.40	0.500	0.99999	0.99999	381.29	381.27	2.89	2.87	1.001	1.002	0.972	0.983
0.857	381.35	0.500	0.99996	0.99996	383.30	383.27	1.95	1.92	1.006	1.004	0.926	0.920
0.750	387.35	0.500	0.99992	0.99992	386.20	386.18	1.15	1.17	1.005	0.992	0.911	0.913
0.650	388.58	0.500	0.99985	0.99985	389.26	389.27	0.68	0.69	0.992	0.978	0.928	0.933
0.500	399.38	0.500	0.99961	0.99961	396.19	396.18	3.19	3.20	0.940	0.908	0.934	0.944
0.350	406.80	0.500	0.99889	0.99889	406.13	406.00	0.67	0.80	0.847	0.812	1.001	0.962
ADD					1.76	1.77						
0.950	386.07	0.700	0.99999	0.99999	387.91	387.90	1.84	1.83	1.000	1.000	0.979	0.894
0.857	388.60	0.700	0.99996	0.99996	390.06	390.06	1.46	1.46	0.997	0.997	0.909	0.881
0.750	390.40	0.700	0.99990	0.99990	392.98	392.99	2.58	2.60	0.986	0.986	0.808	0.902
0.650	395.65	0.700	0.99981	0.99981	396.55	396.59	0.90	0.94	0.960	0.958	0.901	0.911
0.500	406.65	0.700	0.99949	0.99949	404.21	404.25	2.44	2.40	0.873	0.870	0.901	0.915
0.350	416.81	0.700	0.99840	0.99839	416.11	416.09	0.70	0.72	0.725	0.725	0.917	0.928
ADD					1.65	1.66						
0.950	390.51	0.900	0.99999	0.99999	392.96	392.96	2.45	2.45	0.999	0.999	0.830	0.833
0.857	393.35	0.900	0.99995	0.99995	395.25	395.27	1.90	1.92	0.994	0.993	0.836	0.841
0.750	397.55	0.900	0.99988	0.99988	398.49	398.56	0.94	1.01	0.975	0.972	0.848	0.859
0.650	402.53	0.900	0.99978	0.99977	402.33	402.43	0.20	0.10	0.942	0.937	0.858	0.873
0.500	414.45	0.900	0.99937	0.99935	410.92	411.04	3.53	3.41	0.835	0.827	0.852	0.868
0.350	424.55	0.900	0.99790	0.99787	424.24	424.34	0.31	0.21	0.661	0.658	0.878	0.888
ADD					1.55	1.52						

* —实验值;ADD —温度平均绝对偏差。

癸二酸二辛酯的相对挥发度。相对挥发度 α 与 HDI 物质的量分数 x (HDI) 之间的关系如图 4 所示。由图 4 可知,当 HDI 摩尔分数大于 0.9 时,相对挥发度随 HDI 摩尔分数的减少而增大;当 HDI 的摩尔分数小于 0.9 时,相对挥发度随 HDI 的摩尔分数减小而减小,但相对挥发度远远大于 1;HDI 的摩尔分数继续降低至 0.1 时,相对挥发度小于 1。因此,当 HDI 摩尔分数小于 0.1 时,不能通过精馏的方式将两者

分离,当 HDI 摩尔分数大于 0.1 时,可以通过精馏的方式将两者分离。且 HDI 的浓度越高,绝对压力越高,相对挥发度越大,即 HDI 分离难度越小。

3.4 共沸温度与组成

在共沸物达到其共沸点时,由于沸腾所产生的气体组成与液体完全相同,因此无法以蒸馏方法将溶液成分进行分离。为考察能否通过蒸馏的方式分离 HDI,在 Wilson 模型拟合值的基础上研究了在

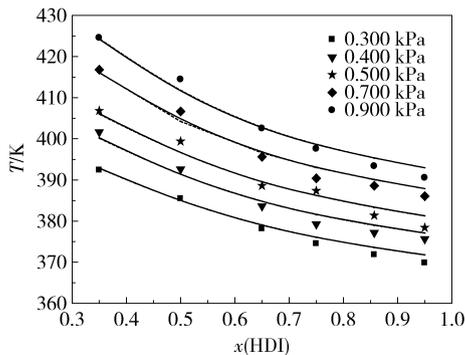


图 3 HDI 与癸二酸二辛酯二元体系气液平衡数据

Fig. 3 VLE phase diagram of the HDI and DOS binary system

表 3 实验值与 NRTL 及 Wilson 模型拟合值间绝对偏差

Table 3 Absolute deviations between experimental and regressed data with NRTL and Wilson models

T^*/K	p^*/kPa	x^*	$\Delta T/K$		$\Delta p/kPa$		Δx	
			NRTL	Wilson	NRTL	Wilson	NRTL	Wilson
369.81	0.300	0.950	2.00	1.97	0.001	0.001	0.000	0.000
371.81	0.300	0.857	1.76	1.70	0.001	0.001	0.000	0.000
374.48	0.300	0.750	1.51	1.50	0.001	0.001	0.000	0.000
378.12	0.300	0.650	0.72	0.76	0.000	0.000	0.000	0.000
385.42	0.300	0.500	0.82	0.79	0.001	0.001	0.001	0.001
392.38	0.300	0.350	0.50	0.42	0.001	0.001	0.001	0.001
375.65	0.400	0.950	1.47	1.45	0.001	0.001	0.000	0.000
377.15	0.400	0.857	1.83	1.78	0.001	0.001	0.000	0.000
379.25	0.400	0.750	2.28	2.26	0.002	0.002	0.000	0.000
383.65	0.400	0.650	0.94	0.95	0.001	0.001	0.000	0.000
392.60	0.400	0.500	1.71	1.71	0.002	0.002	0.003	0.003
401.65	0.400	0.350	1.39	1.52	0.001	0.001	0.001	0.001
378.40	0.500	0.950	2.89	2.87	0.003	0.003	0.000	0.000
381.35	0.500	0.857	1.95	1.92	0.002	0.002	0.000	0.000
387.35	0.500	0.750	1.15	1.17	0.002	0.002	0.001	0.001
388.58	0.500	0.650	0.68	0.69	0.001	0.001	0.000	0.000
399.38	0.500	0.500	3.19	3.20	0.004	0.004	0.005	0.005
406.80	0.500	0.350	0.67	0.80	0.000	0.000	0.001	0.001
386.07	0.700	0.950	1.84	1.83	0.002	0.002	0.000	0.000
388.60	0.700	0.857	1.46	1.46	0.002	0.002	0.000	0.000
390.40	0.700	0.750	2.58	2.60	0.004	0.004	0.000	0.000
395.65	0.700	0.650	0.90	0.94	0.001	0.001	0.000	0.000
406.65	0.700	0.500	2.44	2.40	0.004	0.004	0.004	0.004
416.81	0.700	0.350	0.70	0.72	0.000	0.000	0.001	0.002
390.51	0.900	0.950	2.45	2.45	0.004	0.004	0.000	0.000
393.35	0.900	0.857	1.90	1.92	0.003	0.003	0.000	0.000
397.55	0.900	0.750	0.94	1.01	0.001	0.002	0.000	0.000
402.53	0.900	0.650	0.20	0.10	0.001	0.001	0.001	0.001
414.45	0.900	0.500	3.53	3.41	0.009	0.008	0.007	0.006
424.55	0.900	0.350	0.31	0.21	0.002	0.002	0.003	0.003
ADD			1.56	1.55	0.002	0.002	0.001	0.001

* —实验值;ADD —温度平均绝对偏差。

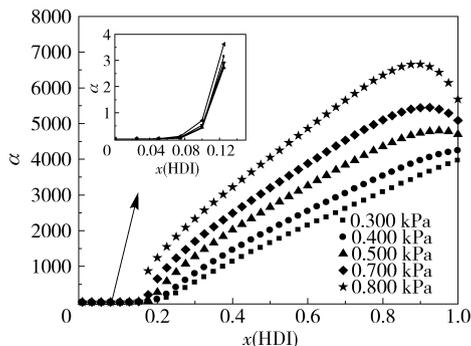


图 4 不同压力下 HDI 与癸二酸二辛酯的相对挥发度

Fig. 4 Relative volatility (α) of HDI and DOS at different pressures

0.300 kPa ~ 0.900 kPa 的压力范围内 HDI 与癸二酸二辛酯的 T - x - y 关系。各压力下 T - x - y 关系如图 5 所示。由图 5 可知, HDI 与癸二酸二辛酯在各压力下均能形成最高共沸物。共沸物的组成与共沸温度如表 4 所示。由表 4 可知, 随着压力的增大, HDI/癸二酸二辛酯体系共沸温度逐渐升高, 共沸物中 HDI 的摩尔分数也逐渐增大。

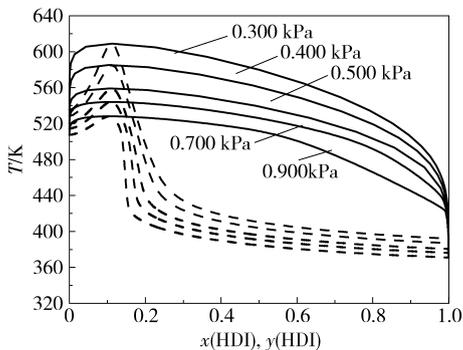


图 5 不同压力下 T - x - y 图

Fig. 5 T - x - y diagram of the HDI/DOS system at different pressures

表 4 不同压力下 HDI 与癸二酸二辛酯的共沸组成与共沸温度

Table 4 Azeotropic composition and azeotropic temperature of the binary systems

p/kPa	$x(\text{HDI})$	T/K
0.300	0.105	528.15
0.400	0.109	544.00
0.500	0.111	558.45
0.700	0.112	584.30
0.900	0.112	608.75

4 结论

(1) HDI 的 Antoine 参数为: $A = 62.1, B =$

-7258.20, $C = -7.30$ 。可由此预测不同温度下 HDI 的饱和蒸汽压。

(2) 采用 NRTL 和 Wilson 模型方法对 HDI/DOS 二元组分气液相平衡数据进行了拟合, 拟合结果良好, 温度平均绝对偏差均小于 1.56 K。

(3) HDI 与癸二酸二辛酯在 1 kPa 下存在最高共沸现象, 在所研究压力范围内, 共沸物中 HDI 的摩尔分数为 0.105 ~ 0.112。因此, 在 HDI 精制分离时, 循环溶剂中会携带 10% 左右的 HDI。

参考文献:

- [1] Hyun M J, Shin M, Kim Y J, et al. Phosgene-free decomposition of dimethylhexane-1,6-dicarbamate over ZnO [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2016, 42(1): 57-70.
- [2] 周昱, 程杰, 刘良明, 等. 六亚甲基-1,6-二异氰酸酯的合成工艺[J]. *聚氨酯工业*, 2006, 21(4): 44-47. Zhou Y, Cheng J, Liu L M, et al. The synthesis of hexamethylene-1,6-diisocyanate [J]. *Polyurethane Industry*, 2006, 21(4): 44-47. (in Chinese)
- [3] 吴蓁, 郭青, 崔文晔. 高铁用高强度聚氨酯防水涂料配方设计与制备工艺[J]. *新型建筑材料*, 2011, 38(5): 72-75. Wu Z, Guo Q, Cui W Y. The formulation and preparation of high-strength polyurethane waterproof coating for the high speed rail [J]. *New Building Materials*, 2011, 38(5): 72-75. (in Chinese)
- [4] 徐归德, 韩宝乐, 于文杰. 聚氨酯材料在现代汽车工业上的应用[J]. *聚氨酯工业*, 2006, 21(6): 1-5. Xu G D, Han B L, Yu W J. Recent status of polyurethane material in application of the automobile industry [J]. *Polyurethane Industry*, 2006, 21(6): 1-5. (in Chinese)
- [5] 李婷. 环保型聚氨酯胶粘剂的市场观察与分析[J]. *聚氨酯*, 2015(10): 60-66. Li T. Market observation and analysis of environmental friendly polyurethane adhesive [J]. *Polyurethane*, 2015(10): 60-66. (in Chinese)
- [6] Horvath M J, Saylik D, Elmes P S, et al. A Mitsunobu-based procedure for the preparation of alkyl and hindered aryl isocyanates from primary amines and carbon dioxide under mild conditions [J]. *Tetrahedron Letters*, 1999, 40: 363-366.
- [7] 马德强, 宋锦宏, 丁建生. 有机异氰酸酯的生产及市场消费状况[J]. *化工进展*, 2007, 26(5): 743-749. Ma D Q, Song J H, Ding J S. Production and consumptions of organic isocyanates [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, 26(5): 743-749. (in Chinese)
- [8] 申宏丹, 王记莲. 1,6-六亚甲基二氨基甲酸甲酯液相催化分解反应研究[J]. *河北化工*, 2010, 33(1): 28-32. Shen H D, Wang J L. Liquid-phase catalytic decomposition reaction of 1,6-hexamethylene diisocyanate [J]. *Hebei Chemical Industry*, 2010, 33(1): 28-32. (in Chinese)
- [9] 覃宁波, 李会泉, 曹妍, 等. 低沸点溶剂加压催化热解制备六亚甲基-1,6-二异氰酸酯[J]. *石油化工*, 2013, 42(10): 1141-1147. Qin N B, Li H Q, Cao Y, et al. Preparation of 1,6-hexamethylene diisocyanate by catalytic thermal decomposition with low-boiling solvent under pressure [J]. *Petrochemical Technology*, 2013, 42(10): 1141-1147. (in Chinese)
- [10] 朱长春, 吕国会. 中国聚氨酯产业现状及“十三五”发展规划建议[J]. *聚氨酯工业*, 2015, 30(3): 1-25. Zhu C C, Lv G H. Polyurethane industry status in China and proposal of 13th five-year plan [J]. *Polyurethane Industry*, 2015, 30(3): 1-25. (in Chinese)
- [11] 刘玉华, 田恒水, 张海群. 1,6-六亚甲基二异氰酸酯的绿色合成[J]. *广东化工*, 2011, 38(5): 91-92. Liu Y H, Tian H S, Zhang H Q. Green synthesis of hexamethylene diisocyanate [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2011, 38(5): 91-92. (in Chinese)
- [12] 刘益军. 聚氨酯原料及助剂手册[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2012: 439. Liu Y J. *Handbook of raw materials and additives for polyurethanes* [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 439. (in Chinese)
- [13] 吴魏, 翟涛, 田恒水. 非光气法合成六亚甲基二异氰酸酯的研究[J]. *广东化工*, 2009, 36(8): 36-37. Wu W, Zhai T, Tian H S. Synthesis of hexamethylene diisocyanate by non-phosgene method [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2009, 36(8): 36-37. (in Chinese)
- [14] 池亚芳. 六亚甲基二氨基甲酸甲酯热解制备六亚甲基二异氰酸酯反应分离过程的应用基础研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017. Chi Y F. Basic study on the reaction-separation process of thermal decomposition of dimethylhexane dicarbamate to hexamethylene diisocyanate [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017. (in Chinese)
- [15] 徐勉, 吴良衡, 张杰. HDI/共沸剂二元体系汽液平衡数据的测定及关联[J]. *化学工程*, 2016, 44(2): 28-34.

- Xu M, Wu L H, Zhang J. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibrium data for HDI/entrainer [J]. Chemical Engineering (China), 2016, 44 (2): 28–34. (in Chinese)
- [16] Oktavian R, Amidelsi V, Rasmito A, et al. Vapor pressure measurements of ethanol-isooctane and 1-butanol-isooctane systems using a new ebulliometer [J]. Fuel, 2013, 107: 47–51.
- [17] 陈卫航, 李清亚, 蒋元力, 等. 乙二醇-1,4-丁二醇二元物系 6.67 kPa 下汽液平衡研究 [J]. 高校化学工程学报, 2015, 29(1): 238–241.
- Chen W H, Li Q Y, Jiang Y L, et al. Investigation on vapor-liquid equilibrium for binary system of ethylene glycoland 1,4-butylene glycol under 6.67 kPa [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2015, 29(1): 238–241. (in Chinese)
- [18] Li Y Q, Wang L G, He P, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for binary system of aniline + methyl-b-phenyl carbamate [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2016, 24(10): 1470–1476.
- [19] Xu D H, Li H Q, Li Z B. Determination and modeling of isobaric vapor-liquid equilibria for the methylcarbamate + methyl-N-phenyl carbamate system at different pressures [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2013, 58: 3110–3117.
- [20] Li H R, Han S J, Teng Y. Bubble points measurement for system chloroform-ethanol-benzene by inclined ebulliometer [J]. Fluid Phase Equilibria, 1995, 113: 185–195.
- [21] 陈新志, 蔡振云, 胡望明, 等. 化工热力学 [M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2009: 87.
- Chen X Z, Cai Z Y, Hu W M, et al. Chemical engineering thermodynamics [M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 87. (in Chinese)

Measurement and correlation of vapor–liquid equilibrium data for HDI/DOS

CHI YaFang^{1,2} HE Peng^{2*} MUHAMMAD Ammar² WANG LiGuo^{2,3}
CAO Yan² LIU Hui¹ LI HuiQuan^{2,3}

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029; 2. Key Laboratory of Green Process and Engineering, National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190; 3. School of Chemistry and Chemistry Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The vapor pressures of hexamethylene diisocyanate (HDI) at different temperatures ranging from (368.75 to 423.00) K have been measured using the quasi-static ebulliometric method. Isobaric vapor–liquid equilibrium (VLE) data for the HDI and dioctyl sebacate binary system were measured at different temperatures ranging from (369.81 to 424.55) K. Aspen Plus software was used to obtain the regression parameters and the regression deviations for the nonrandom two-liquid (NRTL) and Wilson models. The results showed that the overall average absolute deviations of temperatures were less than 1.55K. Furthermore, the relative volatilities of the binary system under different pressures were calculated. The results showed that azeotropic phenomena were present in the HDI and dioctyl sebacate binary system in the pressure range 0.300–0.900 kPa and the HDI mole fraction in the azeotrope was in the range 0.105–0.112. As a result, when separating HDI in the studied pressure range, about 10% HDI will be carried out together with the solvent.

Key words: vapor liquid equilibria; azeotrope; computer simulation; isocyanate; Aspen Plus

(责任编辑: 吴万玲)