



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115093348 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 27

(21) 申请号 202210798904.8

C07C 263/20 (2006.01)

(22) 申请日 2022.07.06

C07C 265/14 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115093348 A

(56) 对比文件

CN 107935889 A, 2018.04.20

CN 101805272 A, 2010.08.18

(43) 申请公布日 2022.09.23

CN 111825572 A, 2020.10.27

(73) 专利权人 摩珈(上海)生物科技有限公司

CN 102260194 A, 2011.11.30

地址 201303 上海市浦东新区自由贸易试
验区临港新片区环湖西二路888号C楼

WO 2022048930 A1, 2022.03.10

审查员 徐建国

(72) 发明人 薛永和 陆成樑 刘文杰 刘佳特
袁海新 邱贵森

(74) 专利代理机构 北京市君合律师事务所

11517

专利代理师 黄遵玲 顾云峰

(51) Int. Cl.

C07C 263/04 (2006.01)

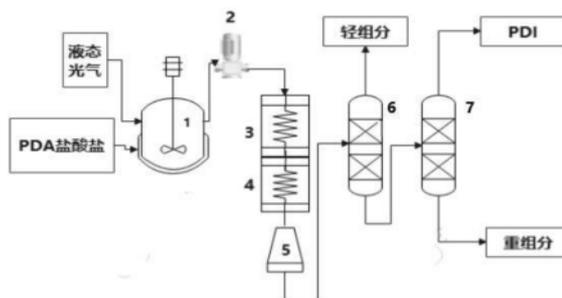
权利要求书3页 说明书25页 附图1页

(54) 发明名称

管道光气法制备异氰酸酯的方法

(57) 摘要

本申请涉及一种制备异氰酸酯的方法。具体地,本申请提供了一种通过管道光气化法制备异氰酸酯的方法。



1. 一种制备异氰酸酯的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(a). 将反应物胺料流和光气料流在-5至5℃的温度下进行混合,得到反应物胺和光气的混合物,所述反应物胺料流和所述光气料流混合后经均质泵剪切乳化均匀,并且所述光气料流和反应物胺料流进料的摩尔量之比为7:1至25:1;

(b). 将步骤(a)获得的混合物正压输送至管道反应器中,所述反应器包括第一温控区和第二温控区,其中所述第一温控区的温度为180℃至260℃,在所述第一温控区的反应时间为2秒至10秒;所述第二温控区的温度为280℃至400℃,在所述第二温控区的反应时间为2秒至10秒;并且所述管道反应器的压力控制在50至140KPa之间,所述管道反应器的管路内径为4至20mm;

其中,所述反应物胺的结构式为 $R(NH_2)_n$,其中n为2,R为具有2-10个碳原子的脂肪族亚烷基或3-10个碳原子的芳香族亚烷基。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(b)中使用隔膜泵将步骤(a)获得的混合物正压输送至反应器中,并且所述的隔膜泵带有聚四氟乙烯泵头。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法进一步包括步骤(c)收集产物。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,步骤(c)包括:在所述反应器的出口设置骤冷区,使得步骤(b)获得的反应产物混合物与通入所述骤冷区的骤冷介质料流接触,将步骤(b)获得的所述反应产物混合物温度降低至170℃以下;并且所述的骤冷介质选自下组:有机溶剂、异氰酸酯、光气、氯化氢、惰性载气及其任何组合。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法进一步包括步骤(d)提纯产物。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,步骤(d)包括:

1) 将步骤(b)或步骤(c)获得的反应产物混合物通入脱气塔,其中所述反应产物混合物中的氯化氢和光气从所述脱气塔的顶部溢出并进入氯化氢/光气分离塔,其中从所述分离塔的顶部溢出的氯化氢经去尾气处理单元进行精制,形成副产物盐酸;

2) 从子步骤1)的所述分离塔的底部回收光气循环利用,形成步骤(a)中所述的光气料流;

3) 从子步骤1)的所述脱气塔的底部收集所述反应产物混合物中的异氰酸酯和副产物,使其经过轻组分脱除塔,除去轻组分副产物;

4) 从子步骤3)的所述轻组分脱除塔的底部收集异氰酸酯和重组分副产物,使其经过精制塔,从所述精制塔中收集异氰酸酯,并除去重组分副产物。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(a)在步骤(b)之前进行。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(a)和步骤(b)中均不使用有机溶剂。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(a)中,所述反应物胺料流和所述光气料流混合后经剪切乳化形成悬浮颗粒。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述悬浮颗粒的直径小于或等于100 μm 。

11. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,所述悬浮颗粒的直径小于或等于50 μm 。

12. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,所述悬浮颗粒的直径小于或等于20 μm 。

13. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,通过控制所述均质泵的扬程、转速、扭矩、吸力和/或剪切均质时间实现所述剪切乳化均匀。

14. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于,将所述均质泵的循环输出体积控制在大于或等于所述配料釜内持液量的10倍体积。

15. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(a)中的所述光气料流和反应物胺料流进料的摩尔量之比为10:1至20:1。

16. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于,步骤(a)中的所述光气料流和反应物胺料流进料量的摩尔量之比为12:1。

17. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(a)中的所述光气料流以液态的形式存在。

18. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(b)中的所述第一温控区的温度为200°C至240°C。

19. 根据权利要求18所述的方法,其特征在于,步骤(b)中的所述第一温控区的温度为210°C至230°C。

20. 根据权利要求19所述的方法,其特征在于,步骤(b)中的所述第一温控区的温度为220°C。

21. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(b)中,在所述第一温控区的反应时间为3秒至6秒。

22. 根据权利要求21所述的方法,其特征在于,步骤(b)中,在所述第一温控区的反应时间为4秒。

23. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(b)中的所述第二温控区的温度为300°C至350°C。

24. 根据权利要求23所述的方法,其特征在于,步骤(b)中的所述第二温控区的温度为310°C至330°C。

25. 根据权利要求24所述的方法,其特征在于,步骤(b)中的所述第二温控区的温度为320°C。

26. 根据权利要求25所述的方法,其特征在于,步骤(b)中,在所述第二温控区的反应时间为3秒至4秒。

27. 根据权利要求26所述的方法,其特征在于,步骤(b)中,在所述第二温控区的反应时间为3秒。

28. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,步骤(c)的产物收集温度为170°C以下。

29. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,步骤(c)的产物收集温度为80°C至150°C。

30. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,步骤(c)的产物收集温度为110°C至140°C。

31. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,在步骤(c)中,利用所述骤冷介质的汽化潜热将步骤(b)中获得的反应产物混合物温度迅速降低。

32. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述有机溶剂选自下组:二氯甲烷、氯苯、邻二氯苯、苯、甲苯、二甲苯、己烷、四氢呋喃、氯萘及其任何组合。

33. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,步骤(c)中所述的骤冷介质为液态。

34. 根据权利要求33所述的方法,其特征在于,步骤(c)中所述的骤冷介质为液态光气。

35. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述管道反应器为盘管式管道反应器。

36. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述管道反应器的管路内径为3至8mm。
37. 根据权利要求36所述的方法,其特征在于,所述管道反应器的管路内径为4至5mm。
38. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述异氰酸酯是二异氰酸酯。
39. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述异氰酸酯是脂肪族二异氰酸酯或芳香族二异氰酸酯。
40. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述异氰酸酯为作为纯异构体或异构体混合物的甲苯二异氰酸酯或1,5-萘二异氰酸酯。
41. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述异氰酸酯为戊二异氰酸酯、己二异氰酸酯或对苯二异氰酸酯。
42. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述异氰酸酯为PDI、HDI、IPDI或HTDI。
43. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述反应物胺的结构式为 $R(NH_2)_n$,其中n为2,并且R为具有3-10个碳原子的直链或环状脂肪族亚烃基。
44. 根据权利要求1-43中任一项所述的方法,其特征在于,所述反应物胺以游离态的形式存在。
45. 根据权利要求1-43中任一项所述的方法,其特征在于,所述反应物胺以胺盐的形式存在。
46. 根据权利要求45所述的方法,其特征在于,所述胺盐选自下组:盐酸盐、硫酸盐、硫酸氢盐、硝酸盐和碳酸盐。
47. 根据权利要求1-39中任一项所述的方法,其特征在于,所述反应物胺选自下组中的一种或多种:戊二胺、己二胺、1,4-二氨基丁烷、1,8-二氨基辛烷、对苯二胺、间苯二甲胺、甲苯二胺、1,5-萘二胺、间环己基二亚甲基二胺、异佛尔酮二胺、甲基环己二胺、反式-1,4-环己二胺。
48. 根据权利要求1-39中任一项所述的方法,其特征在于,所述反应物胺选自下组:PDA、PDA盐酸盐、HDA、HDA盐酸盐、IPDA、IPDA盐酸盐、HTDA和HTDA盐酸盐。

管道光气法制备异氰酸酯的方法

技术领域

[0001] 本申请涉及用于制备异氰酸酯的方法,更具体地,涉及管道光气法制备异氰酸酯的方法。

背景技术

[0002] 异氰酸酯是一类含有一个或多个异氰酸酯基团的化合物。包括脂肪族异氰酸酯、芳香族异氰酸酯、不饱和异氰酸酯、卤代异氰酸酯、硫代异氰酸酯、含磷异氰酸酯、无机异氰酸酯及封闭异氰酸酯等。由于其含有高度不饱和的异氰酸酯基团,使其具有很高的化学活性,能与多种物质发生重要的化学反应,因而广泛应用于聚氨酯、聚氨酯脲和聚脲、高分子改性、有机合成试剂、农业、医学等领域。

[0003] 现有技术中,采用光气与胺制备异氰酸酯的原理已为人熟知。由于胺(特别是脂肪族二元胺)的反应活性较高,在光气化反应过程中,暂未参与反应的胺可能与反应产物和中间体进行反应,从而产生副产物,例如胺基盐酸盐、脲、缩二脲等。为了避免副产物的产生,可以选择一个封端试剂(例如HCl)将胺的胺基(-NH₂)保护起来形成胺盐。但是,胺盐的反应活性相比游离胺低了很多,而且胺盐几乎不溶于任何常用的有机溶剂,只能分散在溶剂中。实践证明,以胺盐为原材料的光气化反应通常需要使用大量的溶剂作为分散剂,而胺盐在溶剂中的含量往往不足10%,而光气化反应的停留时间动辄几个小时甚至十几个小时。

[0004] 因此,仍需要一种优化的异氰酸酯制备方法。

发明内容

[0005] 本申请的目的在于提供一种制备异氰酸酯的方法,更具体地,通过管道光气法制备异氰酸酯的方法。

[0006] 在一个方面,本申请提供了一种制备异氰酸酯的方法,所述方法包括以下步骤:

[0007] (a)将反应物胺料流和光气料流在-5至5℃的温度下进行混合,得到反应物胺和光气的混合物;

[0008] (b)将步骤(a)获得的混合物正压输送至反应器中,所述反应器包括第一温控区和第二温控区,其中所述第一温控区的温度为180℃至260℃,在所述第一温控区的反应时间为1秒至30秒;所述第二温控区的温度为280℃至400℃,在所述第二温控区的反应时间为1秒至30秒。

[0009] 在某些实施方式中,步骤(b)中使用隔膜泵将步骤(a)获得的混合物正压输送至反应器中。在某些实施方式中,步骤(b)中使用带有聚四氟乙烯泵头的隔膜泵将步骤(a)获得的混合物正压输送至反应器中。

[0010] 在某些实施方式中,所述制备异氰酸酯的方法还包括步骤(c)收集产物。在某些实施方式中,所述步骤(c)包括:在所述反应器的出口设置骤冷区,使得步骤(b)获得的反应产物混合物与通入所述骤冷区的骤冷介质料流接触,将步骤(b)获得的反应产物混合物温度降低至170℃以下。

[0011] 在某些实施方式中,所述方法进一步包括步骤(d)提纯产物。在某些实施方式中,步骤(d)包括:

[0012] 1)将步骤(b)或步骤(c)获得的反应产物混合物通入脱气塔,其中所述反应产物混合物中的氯化氢和光气从所述脱气塔的顶部溢出并进入氯化氢/光气分离塔,其中从所述分离塔的顶部溢出的氯化氢经去尾气处理单元进行精制,形成副产物盐酸;

[0013] 2)从子步骤1)的所述分离塔的底部回收光气循环利用,形成步骤(a)中所述的光气料流;

[0014] 3)从子步骤1)的所述脱气塔的底部收集所述反应产物混合物中的异氰酸酯和副产物,使其经过轻组分脱除塔,除去轻组分副产物;

[0015] 4)从子步骤3)的所述轻组分脱除塔的底部收集异氰酸酯和重组分副产物,使其经过精制塔,从所述精制塔中收集异氰酸酯,并除去重组分副产物。

[0016] 在某些实施方式中,步骤(a)在步骤(b)之前进行。

[0017] 在某些实施方式中,在步骤(a)和步骤(b)中均不使用有机溶剂。

[0018] 在某些实施方式中,在步骤(a)中,所述反应物胺料流和所述光气料流混合后经剪切乳化形成悬浮颗粒。在某些实施方式中,所述悬浮颗粒的直径小于或等于100 μm ;优选小于或等于50 μm ;更优选小于或等于20 μm 。

[0019] 在某些实施方式中,在步骤(a)中,所述反应物胺料流和所述光气料流混合后经均质泵剪切乳化均匀。在某些实施方式中,通过控制所述均质泵的扬程、转速、扭矩、吸力和/或剪切均质时间实现所述剪切乳化均匀。在某些实施方式中,将所述均质泵的循环输出体积控制在大于或等于所述配料釜内持液量的10倍体积。

[0020] 在某些实施方式中,步骤(a)中的所述光气料流基于所述反应物胺料流的氨基计是化学计算过量的。

[0021] 在某些实施方式中,步骤(a)中的所述光气料流和反应物胺料流的进料量(按摩尔计)之比为7:1至25:1。在某些实施方式中,步骤(a)中的所述光气料流和反应物胺料流的进料量(按摩尔计)之比为10:1至20:1。在某些实施方式中,步骤(a)中的所述光气料流和反应物胺料流的进料量(按摩尔计)之比为12:1。

[0022] 在某些实施方式中,步骤(a)中的所述光气料流以液态的形式存在。

[0023] 在某些实施方式中,步骤(b)中的所述第一温控区的温度为200 $^{\circ}\text{C}$ 至240 $^{\circ}\text{C}$ 。在某些实施方式中,步骤(b)中的所述第一温控区的温度为210 $^{\circ}\text{C}$ 至230 $^{\circ}\text{C}$ 。在某些实施方式中,步骤(b)中的所述第一温控区的温度为220 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0024] 在某些实施方式中,步骤(b)中的所述第一温控区的反应时间为2秒至10秒。在某些实施方式中,步骤(b)中的所述第一温控区的反应时间为3秒至6秒。在某实施方式中,步骤(b)中的所述第一温控区的反应时间为4秒。

[0025] 在某些实施方式中,步骤(b)中的所述第二温控区的温度为300 $^{\circ}\text{C}$ 至350 $^{\circ}\text{C}$ 。在某些实施方式中,步骤(b)中的所述第二温控区的温度为310 $^{\circ}\text{C}$ 至330 $^{\circ}\text{C}$ 。在某些实施方式中,步骤(b)中的所述第二温控区的温度为320 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0026] 在某些实施方式中,步骤(b)中的所述第二温控区的反应时间为2秒至10秒。在某些实施方式中,步骤(b)中的所述第二温控区的反应时间为3秒至4秒。在某些实施方式中,步骤(b)中的所述第二温控区的反应时间为3秒。

[0027] 在某些实施方式中,步骤(c)的产物收集温度为170℃以下。在某些实施方式中,步骤(c)的产物收集温度为80℃至150℃。在某些实施方式中,步骤(c)的产物收集温度为110℃至140℃。

[0028] 在某些实施方式中,在步骤(c)中,利用所述骤冷介质的汽化潜热将步骤(b)中获得的反应产物混合物温度迅速降低。

[0029] 在某些实施方式中,步骤(c)中所述的骤冷介质选自下组:有机溶剂、异氰酸酯、光气、氯化氢、惰性载气及其任何组合。在某些实施方式中,所述有机溶剂选自下组:二氯甲烷、氯苯、邻二氯苯、苯、甲苯、二甲苯、己烷、四氢呋喃、氯萘及其任何组合。在某些实施方式中,步骤(c)中所述的骤冷介质为液态。在某些实施方式中,步骤(c)中所述的骤冷介质为液态光气。

[0030] 在某些实施方式中,步骤(b)中所述的反应器为管道反应器。在某些实施方式中,所述管道反应器为盘管式管道反应器。在某些实施方式中,所述管道反应器的管路内径为2至20mm。在某些实施方式中,所述管道反应器的管路内径为3至8mm。在某些实施方式中,所述管道反应器的管路内径为4至5mm。

[0031] 在某些实施方式中,所述异氰酸酯是二异氰酸酯。在某些实施方式中,所述异氰酸酯是脂肪族二异氰酸酯或芳香族二异氰酸酯。在某些实施方式中,所述异氰酸酯选自下组:作为纯异构体或作为异构体混合物的二苯基亚甲基二异氰酸酯、作为纯异构体或异构体混合物的甲苯二异氰酸酯、2,6-二甲苯异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、甲基异氰酸酯、乙基异氰酸酯、丙基异氰酸酯、异丙基异氰酸酯、丁基异氰酸酯、异丁基异氰酸酯、叔丁基异氰酸酯、戊基异氰酸酯(例如,戊二异氰酸酯)、叔戊基异氰酸酯、异戊基异氰酸酯、新戊基异氰酸酯、己基异氰酸酯(例如,己二异氰酸酯)、环戊基异氰酸酯、环己基异氰酸酯、苯基异氰酸酯(例如,对苯二异氰酸酯)。

[0032] 在某些实施方式中,本申请中的异氰酸酯是五亚甲基二异氰酸酯(PDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)或甲基环己烷二异氰酸酯(HTDI)。

[0033] 在某些实施方式中,所述反应物胺的结构式为 $R(NH_2)_n$,其中n为1、2或3,R为脂肪族或芳香族烃基。在某些实施方式中,n为2,并且R为脂肪族烃基。在某些实施方式中,n为2,并且R为具有2-10个碳原子的脂肪族烃基。在某些实施方式中,n为2,并且R为具有3-10个碳原子的直链或环状脂肪族烃基。

[0034] 在某些实施方式中,所述反应物胺以游离态的形式存在。

[0035] 在某些实施方式中,所述反应物胺以胺盐的形式存在。在某些实施方式中,所述胺盐选自下组:盐酸盐、硫酸盐、硫酸氢盐、硝酸盐和碳酸盐。

[0036] 在某些实施方式中,所述反应物胺选自下组中的一种或多种:乙胺、丁胺、戊二胺、己二胺、1,4-二氨基丁烷、1,8-二氨基辛烷、苯胺、对苯二胺、间苯二甲胺、甲苯二胺、1,5-萘二胺、二苯基甲烷二胺、二环己基甲烷二胺、间环己基二亚甲基二胺、异佛尔酮二胺、甲基环己二胺、反式-1,4-环己二胺。

[0037] 在某些实施方式中,所述反应物胺选自下组:PDA、PDA盐酸盐、HDA、HDA盐酸盐、IPDA、IPDA盐酸盐、HTDA和HTDA盐酸盐。

附图说明

[0038] 通过下面说明书和所附的权利要求书并与附图结合,将会更加充分地清楚理解本申请内容的上述和其他特征。可以理解,这些附图仅描绘了本申请内容的若干实施方式,因此不应认为是对本申请内容范围的限定。通过参考附图,本申请的内容将会得到更加明确和详细的说明。

[0039] 图1示出了根据本申请一个实施方式的制备异氰酸酯的方法的示意流程图;其中:01为配料釜,02为隔膜泵,03为低温管道反应器,04为高温管道反应器,05为骤冷区,06为轻组分脱除塔,07为产品精制塔。

具体实施方式

[0040] 详细描述、附图和权利要求书中描述的说明性实施方式并非旨在限定。在不偏离本申请的主题的精神或范围的情况下,可以采用其他实施方式,并且可以做出其他变化。可以理解,可以对本申请中一般性描述的、在附图中图解说明的本申请内容的各个方面进行多种不同构成的配置、替换、组合、设计,而所有这些都明确地构成本申请内容的一部分。

[0041] 在一个方面,本申请提供了一种制备异氰酸酯的方法,所述方法包括以下步骤:

[0042] (a)将反应物胺料流和光气料流在-5至5℃的温度下进行混合,得到反应物胺和光气的混合物;

[0043] (b)将步骤(a)获得的混合物正压输送至反应器中,所述反应器包括第一温控区和第二温控区,其中所述第一温控区的温度为180℃至260℃,在所述第一温控区的反应时间为1秒至30秒;所述第二温控区的温度为280℃至400℃,在所述第二温控区的反应时间为1秒至30秒。

[0044] 在本申请中,“异氰酸酯”指的是一类含有一个或多个(例如,二个、三个、四个、五个、六个、七个、八个、九个、十个或更多个)异氰酸酯基团(R-N=C=O)的化合物,包括脂肪族异氰酸酯、芳香族异氰酸酯、不饱和异氰酸酯、卤代异氰酸酯、硫代异氰酸酯、含磷异氰酸酯、无机异氰酸酯及封闭异氰酸酯等。在某些实施方式中,本申请中的异氰酸酯是二异氰酸酯。在某些实施方式中,本申请中的异氰酸酯是脂肪族二异氰酸酯或芳香族二异氰酸酯。在某些实施方式中,本申请中的异氰酸酯包括芳香族异氰酸酯、脂肪族异氰酸酯,例如,芳香族异氰酸酯包括作为纯异构体或作为异构体混合物的二苯基亚甲基二异氰酸酯、作为纯异构体或异构体混合物的甲苯二异氰酸酯、2,6-二甲苯异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯等。脂肪族异氰酸酯包括甲基异氰酸酯、乙基异氰酸酯、丙基异氰酸酯、异丙基异氰酸酯、丁基异氰酸酯、异丁基异氰酸酯、叔丁基异氰酸酯、戊基异氰酸酯、叔戊基异氰酸酯、异戊基异氰酸酯、新戊基异氰酸酯、己基异氰酸酯、环戊基异氰酸酯、环己基异氰酸酯、苯基异氰酸酯等。在某些实施方式中,本申请中的异氰酸酯选自下组:戊二异氰酸酯、己二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯。在某些实施方式中,所述异氰酸酯为PDI、HDI、IPDI或HTDI。

[0045] 以下分别详细描述本申请所述的制备异氰酸酯的方法的步骤(a)和步骤(b),以及可选地步骤(c)和步骤(d)。

[0046] 1. 步骤(a)

[0047] 在本申请的步骤(a)中,将反应物胺料流和光气料流在-5至5℃的温度下进行混合,得到反应物胺和光气的混合物。

[0048] 在本申请中，“反应物胺”指的是制备异氰酸酯的起始原料含有氨基(-NH₂)基团的化合物。例如，在某些实施方式中，所述反应物胺的结构式为R(NH₂)_n，其中n为1、2或3，R为脂肪族或芳香族烃基。在某些实施方式中，n为2，并且R为脂肪族烃基。在某些实施方式中，n为2，并且R为具有2-10个碳原子(例如，2个、3个、4个、5个、6个、7个、8个、9个、10个碳原子)的脂肪族、脂环族或芳香族烃基。在某些实施方式中，n为2，并且R为具有3-10个碳原子(例如，3个、4个、5个、6个、7个、8个、9个、10个碳原子)的直链或环状脂肪族烃基。

[0049] 在某些实施方式中，所述反应物胺为伯胺，即，含有NH₂基团。在某些实施方式中，所述反应物胺为二胺，即，含有2个NH₂基团。在某些实施方式中，所述反应物胺选自下组中的一种或多种：乙胺、丁胺、戊二胺、己二胺、1,4-二氨基丁烷、1,8-二氨基辛烷、苯胺、对苯二胺、间苯二甲胺、甲苯二胺、1,5-萘二胺、二苯基甲烷二胺、二环己基甲烷二胺、间环己基二亚甲基二胺、异佛尔酮二胺、甲基环己二胺、反式-1,4-环己二胺。在某些实施方式中，所述反应物胺选自下组中的一种或多种：戊二胺(例如，1,5-二戊胺)、己二胺(例如，1,6-己二胺)、对苯二胺、异佛尔酮二胺、甲基环己二胺、甲苯二胺。在某些实施方式中，所述反应物胺为戊二胺(PDA)。

[0050] 在某些实施方式中，所述反应物胺以游离态的形式存在。术语“游离态”是指非盐形式的胺化合物。游离态的胺化合物可以与它们的各种盐形式在某些物理和/或化学性质上有所不同，例如，在极性溶剂中的溶解性不同。游离态的胺化合物也可以与它们的各种盐形式在某些物理和/或化学性质上相同或相似。

[0051] 在某些实施方式中，所述反应物胺以胺盐的形式存在。在某些实施方式中，所述胺盐选自下组：盐酸盐、硫酸盐、硫酸氢盐、硝酸盐和碳酸盐。

[0052] 在某些实施方式中，所述反应物胺选自下组中的一种或多种：戊二胺(PDA)、PDA盐酸盐、己二胺(HDA)、HDA盐酸盐、异佛尔酮二胺(IPDA)、IPDA盐酸盐、甲基环己二胺(HTDA)和HTDA盐酸盐。

[0053] 在异氰酸酯的常规制备方法中，通常使用有机溶剂分散反应物胺，或者使用惰性载气(例如，氮气、二氧化碳、一氧化碳、氦气或氩气)，以便辅助反应物胺气化以及达到更合适的分散效果。然而，在本发明中，发明人意想不到地发现步骤(a)中混合反应物胺和光气时可以不使用有机溶剂，也不使用惰性载气。为了便于将反应物胺料流和光气料流混匀以利于后续反应的进行，步骤(a)中，所述反应物胺料流和所述光气料流混合后可经剪切乳化形成悬浮颗粒。在某些实施方式中，所述悬浮颗粒的直径为，例如小于或等于100μm，或者小于或等于50μm，或者小于或等于20μm。在某些具体实施方式中，所述悬浮颗粒的直径为1μm、2μm、3μm、4μm、5μm、6μm、7μm、8μm、9μm、10μm、11μm、12μm、13μm、14μm、15μm、16μm、17μm、18μm、19μm、20μm、25μm、30μm、35μm、40μm、45μm、50μm、55μm、60μm、65μm、70μm、75μm、80μm、85μm、90μm、95μm、或者100μm，或上述任何两个数值之间的任何数值或范围。不受任何理论的限制，但是认为形成的悬浮颗粒的直径越小，越有利于反应物胺和光气的后续反应的进行。

[0054] 在步骤(a)中，反应物胺料流和光气料流混合之后，可以使用现有技术中任何已知的方法进行剪切乳化。例如，可以使用高速剪切乳化机、超重力混合设备、均质泵等，通过机械剪切的方法，使得反应物胺和光气剪切乳化均匀。在某些实施方式中，所述反应物胺料流和所述光气料流混合后经均质泵剪切乳化均匀。本申请中使用的均质泵可以是商购的，例如购自宁波得利时泵业有限公司的DHX型均质泵。

[0055] 在某些实施方式中,步骤(a)是将反应物胺料流和光气料流引入配料釜中进行混合。本领域中,均质泵可以设置在配料釜的内部(此时称为“内置均质泵”),也可以设置在配料釜的外部(此时称为“外置均质泵”)。在本申请的某些实施方式中,所述的均质泵为内置均质泵。当使用内置均质泵时,可优选通过控制所述均质泵的扬程、转速、扭矩、吸力和/或剪切均质时间实现所述剪切乳化均匀,具体数值可根据配料釜的大小和/或本领域技术人员经验的决定。在某些实施方式中,设置所述内置均质泵的转速为1000至3000r/min。在某些实施方式中,设置所述内置均质泵的流量为120至250m³/h。在某些实施方式中,设置所述内置均质泵的压力为0.1至1.2MPa。在某些实施方式中,设置所述内置均质泵的进口为80mm至110mm(例如,85mm、90mm、95mm、96mm、97mm、98mm、99mm、100mm、105mm、110mm或以上任何两个数值之间的数值或范围)。在某些实施方式中,设置所述内置均质泵的出口为60mm至90mm(例如,65mm、70mm、75mm、76mm、77mm、78mm、79mm、80mm、81mm、82mm、83mm、84mm、85mm、90mm或以上任何两个数值之间的数值或范围)。

[0056] 不受任何理论的限制,但是认为当内置均质泵循环输出体积为所述配料釜内持液量的n倍体积时,所述内置均质泵已经对其中的反应物胺和光气进行了至少n次的剪切乳化。例如:当内置均质泵循环输出体积为所述配料釜内持液量的10倍体积时,所述内置均质泵已经对其中的反应物胺和光气进行了10次的剪切乳化。在某些实施方式中,以所述内置均质泵循环输出体积大于或者等于所述配料釜内持液量的10倍体积为准来判断是否已经实现剪切乳化均匀。例如,当内置均质泵循环输出体积大于或等于所述配料釜内持液量的10倍体积(例如,内置均质泵循环输出体积是配料釜内持液量的11倍、12倍、13倍、14倍、15倍、16倍、17倍、18倍、19倍、20倍、25倍、30倍、35倍、40倍、45倍、50倍或以上)时,则确定反应物胺和光气的混合已经实现剪切乳化均匀。

[0057] 在某些实施方式中,所述的均质泵为外置均质泵,将均质泵置于配料釜之外,从均质泵出口直接将剪切乳化后的乳液输送到配料釜中。当使用外置均质泵时,本领域技术人员可通过控制位于配料釜之外的均质泵的选型、转速以及物料在均质泵内的停留时间来确保实现剪切乳化均匀。在某些实施方式中,设置所述外置均质泵的转速为1000至3000r/min。在某些实施方式中,设置所述外置均质泵的流量为120至250m³/h。在某些实施方式中,设置所述外置均质泵的压力为0.1至1.2MPa。在某些实施方式中,设置所述外置均质泵的进口为80mm至110mm(例如,85mm、90mm、95mm、96mm、97mm、98mm、99mm、100mm、105mm、110mm或以上任何两个数值之间的数值或范围)。在某些实施方式中,设置所述外置均质泵的出口为60mm至90mm(例如,65mm、70mm、75mm、76mm、77mm、78mm、79mm、80mm、81mm、82mm、83mm、84mm、85mm、90mm或以上任何两个数值之间的数值或范围)。

[0058] 在某些实施方式中,步骤(a)中所述的反应物胺料流在进入所述配料釜之前处于液态。步骤(a)中所述的反应物胺料流可以通过单个含反应物胺的子流进入所述配料釜,也可以通过多个(例如,2个、3个、4个、5个或更多个)含反应物胺的子流进入所述配料釜。同样地,步骤(a)中所述的光气料流可通过单个含光气的子流进入所述配料釜,也可以通过多个(例如,2个、3个、4个、5个或更多个)含光气的子流进入所述配料釜。当步骤(a)中所述的反应物胺料流(或光气料流)通过多个含反应物胺(或光气)的子流进入所述配料釜时,多个子流可以在相同的位置进入所述配料釜,也可以在不同的位置进入所述配料釜。

[0059] 异氰酸酯的制备过程中往往需要投入大量过量的光气,因为在光气浓度不足时,

形成的异氰酸酯与过量的胺反而形成脲或其他高粘度的固体副产物。因此,为了防止副产物的形成,优选地以过量的形式提供光气。例如,在某些实施方式中,步骤(a)中所述的光气料流基于所述反应物胺料流的氨基计是化学计算过量的。例如,光气相对于反应物胺的氨基的摩尔比通常为1.1:1-30:1(例如,1.5:1、2:1、2.5:1、3:1、3.5:1、4:1、4.5:1、5:1、5.5:1、6:1、6.5:1、7:1、7.5:1、8:1、8.5:1、9:1、9.5:1、10:1、11:1、15:1、20:1、25:1、30:1以及上述任何数值之间的范围)。在某些实施方式中,在所述配料釜中,以所述反应物胺的氨基计,光气以超过理论值的0%至250%(例如,10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、100%、110%、120%、130%、140%、150%、160%、170%、180%、190%、200%、210%、220%、230%、240%、250%等)的化学计量过量使用。当步骤(a)中所述的反应物胺料流(和/或光气料流)通过多个含反应物胺(和/或光气)的子流进入所述配料釜时,多个含光气的子流加和产生的总光气料流基于多个含反应物胺的子流加和产生的总反应物胺料流的氨基计是化学计算过量的。

[0060] 在某些实施方式中,步骤(a)中所述的光气料流和反应物胺料流的进料量(按摩尔计)之比为7:1至25:1(例如8:1、9:1、10:1、11:1、12:1、13:1、14:1、15:1、16:1、17:1、18:1、19:1、20:1或者以上任何两个比值之间的任何数值)。优选地,步骤(a)中所述的光气料流和反应物胺料流的进料量(按摩尔计)之比为10:1至20:1,例如12:1。

[0061] 步骤(a)中所述的光气料流中含有的光气可以是新鲜光气,也可以是循环光气。术语“新鲜光气”是指尚未从光气化方法中再循环,且在通常由氯气和一氧化碳合成光气之后尚未经过任何涉及光气反应的反应阶段的含光气的料流。术语“循环光气”是指从光气化方法制备异氰酸酯的反应过程中收集尾气中产生的含光气的料流。如上所述,在气相法制备异氰酸酯的过程中,往往需要使用过量的光气,因此反应尾气中会含有大量的光气,循环利用尾气中的光气可以达到降低生产成本的目的。在某些实施方式中,步骤(a)中所述的光气料流以液态的形式存在。

[0062] 在某些实施方式中,步骤(a)中所述的反应物胺料流和光气料流在低温下进行混合,优选地在-5至5℃之间的任意温度下进行混合,例如在-5℃、-4℃、-3℃、-2℃、-1℃、0℃、1℃、2℃、3℃、4℃、5℃或者以上任何两个数值之间的任何数值或范围的温度下进行混合。当反应物胺料流和光气料流在-5至5℃的温度下进行混合时,不会发生反应,得到的是反应物胺和光气的混合物。所述混合可以在-5至5℃之间的任一恒定温度下进行,也可以在-5至5℃之间的变化温度下进行。在某一实施方式中,所述混合在0℃的温度下进行。

[0063] 在某些实施方式中,步骤(a)在步骤(b)之前进行,即,在反应物胺和光气进行反应之前先将它们进行混合,然后再共同升温反应。这样操作的优势之一是可以避免反应物胺(例如,胺盐)在高温下分解,或者自身环化产生副产物。

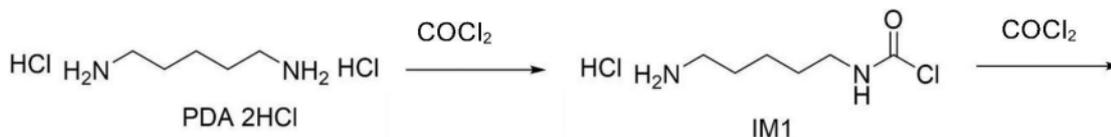
[0064] 2. 步骤(b)

[0065] 在本申请的步骤(b)中,将步骤(a)获得的混合物正压输送至反应器中,所述反应器包括第一温控区和第二温控区,其中所述第一温控区的温度为180℃至260℃,在所述第一温控区的反应时间为1秒至30秒;所述第二温控区的温度为280℃至400℃,在所述第二温控区的反应时间为1秒至30秒。

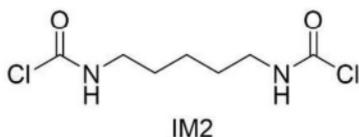
[0066] 在本申请的步骤(b)中,反应分为两个阶段进行。不受任何理论的限制,但是认为这种分段的温度设置具有意想不到的效果,例如,使得酰氯生成反应(即,第一温控区内进

行的反应)和酰氯分解反应(即,第二温控区内进行的反应)完全分开进行,避免了目标产品(即,异氰酸酯)和中间产物之间的副反应,使得整个反应选择性更高,杂质少、收率高,反应更彻底。而且,分段进行反应也可以更为精确地控制和调节各种反应条件。

[0067] 以戊二胺盐酸盐和光气作为起始反应原料为例,在步骤(b)中第一阶段主要进行的反应如下所示:



[0068]



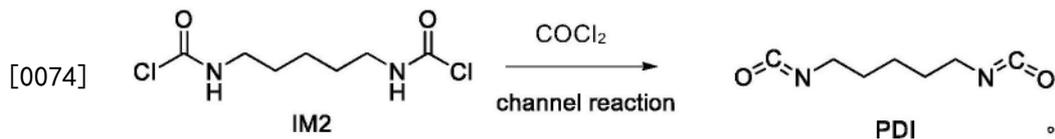
[0069] 其中,第一阶段的反应在步骤(b)中的所述第一温控区中完成。

[0070] 在某些实施方式中,步骤(b)中的所述第一温控区的温度为180°C至260°C。在某些实施方式中,步骤(b)中的所述第一温控区的温度为200°C至240°C,例如为201°C、202°C、203°C、204°C、205°C、206°C、207°C、208°C、209°C、210°C、211°C、212°C、213°C、214°C、215°C、216°C、217°C、218°C、219°C、220°C、221°C、222°C、223°C、224°C、225°C、226°C、227°C、228°C、229°C、230°C、231°C、232°C、233°C、234°C、235°C、236°C、237°C、238°C、239°C、240°C或者上述任何两个数值之间的任何数值或者范围,例如可为210°C至230°C(例如,220°C)。

[0071] 在某些实施方式中,步骤(b)中,在所述第一温控区的反应时间为2秒至10秒,例如为2秒、2.5秒、3秒、3.5秒、4秒、4.5秒、5秒、5.5秒、6秒、6.5秒、7秒、7.5秒、8秒、8.5秒、9秒、9.5秒、10秒或者上述任何两个数值之间的任何数值或范围。在某些实施方式中,在所述第一温控区的反应时间为3秒至6秒(例如,4秒、5秒或6秒)。不受任何理论的限制,但是认为保持反应物胺和光气的较短的反应时间是优选的,因为这样可以尽可能地避免副产物的形成。可以通过多种方式来控制步骤(a)获得的混合物在第一温控区的停留时间,例如,通过流量调节装置来控制步骤(a)获得的混合物的流速来控制其在第一温控区的停留时间;例如,步骤(a)获得的混合物的流量增加,则其在第一温控区的停留时间减少。

[0072] 在某些实施方式中,所述第一温控区的温度为220°C,在所述第一温控区的反应时间为4秒。在某些实施方式中,所述第一温控区的温度为200°C,在所述第一温控区的反应时间为4秒。在某些实施方式中,所述第一温控区的温度为240°C,在所述第一温控区的反应时间为4秒。在某些实施方式中,所述第一温控区的温度为220°C,在所述第一温控区的反应时间为2秒。在某些实施方式中,所述第一温控区的温度为220°C,在所述第一温控区的反应时间为3秒。在某些实施方式中,所述第一温控区的温度为220°C,在所述第一温控区的反应时间为5秒。在某些实施方式中,所述第一温控区的温度为220°C,在所述第一温控区的反应时间为6秒。

[0073] 以戊二胺盐酸盐和光气作为起始原料为例,第二阶段的主要进行的反应如下所示:



[0075] 该阶段的反应在步骤(b)中的所述第二温控区中完成。在某些实施方式中,所述第二温控区的温度为280℃至400℃,例如为290℃、300℃、310℃、320℃、330℃、340℃、350℃、360℃、370℃、380℃、390℃或者400℃,以及上述任何数值两个数值之间的任何数值或者范围。在某些实施方式中,所述第二温控区的温度为300℃至350℃。在某些实施方式中,所述第二温控区的温度为310℃至330℃。在某些实施方式中,所述第二温控区的温度为320℃。

[0076] 在某些实施方式中,在所述第二温控区的反应时间为2秒至10秒,例如为2秒、2.5秒、3秒、3.5秒、4秒、4.5秒、5秒、5.5秒、6秒、6.5秒、7秒、7.5秒、8秒、8.5秒、9秒、9.5秒、10秒以及上述任何两个数值之间的任何数值或者范围。在某些实施方式中,在所述第二温控区的反应时间为3秒至4秒。不受任何理论的限制,但是认为保持光气和中间产物IM2较短的反应时间是优选的,因为这样可以尽可能地避免副产物的形成。可以通过多种方式来控制光气和中间产物IM2的混合物在第二温控区的停留时间,例如,通过流量调节装置来控制光气和中间产物IM2的混合物的流速来控制其在第二温控区的停留时间;例如,光气和中间产物IM2的混合物的流量增加,则其在第二温控区的停留时间减少。

[0077] 在某些实施方式中,所述第二温控区的温度为320℃,在所述第二温控区的反应时间为3秒。在某些实施方式中,所述第二温控区的温度为300℃,在所述第二温控区的反应时间为3秒。在某些实施方式中,所述第二温控区的温度为340℃,在所述第二温控区的反应时间为3秒。在某些实施方式中,所述第二温控区的温度为320℃,在所述第二温控区的反应时间为1秒。在某些实施方式中,所述第二温控区的温度为320℃,在所述第二温控区的反应时间为2秒。在某些实施方式中,所述第二温控区的温度为320℃,在所述第二温控区的反应时间为4秒。在某些实施方式中,所述第二温控区的温度为320℃,在所述第二温控区的反应时间为5秒。

[0078] 在某些实施方式中,步骤(b)中所述的反应器为管道反应器。本申请中,“管道反应器”也可称为管式反应器,指的是一种呈管状、长径比大的连续操作反应器,属于平推流反应器。管道反应器的长度可以调整,其特点是可以实现连续化反应,且反应不会反混。管道反应器通常包括水平管式反应器、立管式反应器、盘管式管道反应器以及U形管式反应器等主要类型。在某些实施方式中,所述的管道反应器是盘管式管道反应器。视反应产量等需求,可以使用不同内径和/或体积的管道反应器。通过调整管道反应器的内径可以调整反应的压力。例如,内径过大,可能导致反应物胺和光气反应不完全;内径过小,则可能会导致管道堵料。在某些实施方式中,本申请中使用的管道反应器的管路内径为2至20mm(例如,2mm、3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm、10mm、11mm、12mm、13mm、14mm、15mm、16mm、17mm、18mm、19mm、20mm或以上任何两个数值范围之间的任何数值)。在某些实施方式中,本申请中使用的管道反应器的管路内径为3至8mm。在某些实施方式中,本申请中使用的管道反应器的管路内径为4至5mm。在某些实施方式中,所述盘管式管道反应器为内径4毫米、垂直高度84厘米、总长度为70米、总体积879.2毫升的盘管式管道反应器。在某些实施方式中,所述盘管式管道反应器为内径3毫米、垂直高度84厘米、总长度为70米、总体积494.5毫升的盘管式管道反应器。

[0079] 本申请中使用的管道反应器可以是商购的；也可以自行制备，例如使用自购的不锈钢管，通过模具加工成型。

[0080] 在某些实施方式中，步骤(b)的管道反应器的压力控制在50至140KPa之间(例如，60KPa、65KPa、70KPa、75KPa、80KPa、85KPa、90KPa、95KPa、100KPa、105KPa、110KPa、115KPa、120KPa、125KPa、130KPa、135KPa或以上任何两个数值范围之间的任何数值，例如80至110KPa)。

[0081] 所述第一温控区和所述第二温控区可位于同一管道反应器内的不同区域，如上下游区域。所述第一温控区和所述第二温控区可以具有相同或者不同的体积，在内径相同的前提下，体积的相同与否可通过控制管道的长度以及高度来控制。在某些具体实施方式中，所述第一温控区和所述第二温控区的体积比为4:3。当步骤(a)得到的混合物在反应器中的流速固定时，所述第一温控区和所述第二温控区的体积比即为反应在第一温控区和第二温控区反应停留的时间比。在某些具体实施方式中，所述第一温控区和第二温控区的内径和长度相同，但高度分别为48cm和36cm。

[0082] 在某些实施方式中，可以分别加热反应器的第一温控区和第二温控区。例如，采用两台不同的加热炉并分别控温；或者采用两套不同的热媒循环系统。

[0083] 所述第一温控区和所述第二温控区也可以视情况分别采用不同内径的管道反应器。不同内径的管道反应器之间可通过接头进行连接，例如通过密闭接头进行无缝连接。

[0084] 在某些实施方式中，步骤(b)中使用隔膜泵将步骤(a)获得的混合物正压输送至反应器中。本申请中，“隔膜泵”也可称为控制泵，其借助薄膜将被输液体与活柱和泵缸隔开，从而保护活柱和泵缸。隔膜与液体接触的部分均由耐腐蚀材料制造或涂一层耐腐蚀物质。本领域中，隔膜泵膜片根据不同液体介质分别采用丁腈橡胶、氯丁橡胶、氟橡胶、聚四氟乙烯、聚四六乙烯等安置在各种特殊场合，用来抽送各种介质以满足需要。本申请的发明人尝试使用了各种材质的泵头，例如聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)等材质，发现均会被光气腐蚀，最后筛选出了稳定、耐腐蚀的聚四氟乙烯(PTEE)材质的泵头。因此，在某些实施方式中，所述隔膜泵带有聚四氟乙烯泵头(在本申请中又称为“四氟泵头”)。

[0085] 在本申请中，“正压输送”指的是使用泵(例如，隔膜泵、计量泵等)将步骤(a)得到的混合物泵入反应器中。步骤(a)得到的混合物被送入反应器时，由于光气会迅速气化并吸收大量的热量，因此反应器入口有一段会自然形成温度逐步升高的管段，在这个过程中大量的气态光气会起到载气的作用，推着反应物胺以更快的速度通过反应器。因此，在某些实施方式中，在步骤(b)中不使用有机溶剂，光气可以既是反应物，又是溶剂，也是推动反应连续化进行的传输流体。在反应器内反应的过程中，反应物胺经历了表层熔化、光气化反应、酰氯分解、产品蒸发、剩余的反应物胺继续反应直至消失的过程。可以通过控制泵的流量和进料速度来控制第一温控区和/或第二温控区的反应时间。

[0086] 3. 步骤(c)

[0087] 在某些实施方式中，本申请的制备方法还包括(c)收集产物。

[0088] 在某些实施方式中，本申请的步骤(c)包括如下子步骤：在所述反应器的出口设置骤冷区，使得步骤(b)获得的反应产物混合物与通入所述骤冷区的骤冷介质料流接触，将步骤(b)获得的所述反应产物混合物温度降低至170℃以下(例如，160℃、150℃、140℃、130℃、120℃、110℃、100℃、90℃、80℃、70℃、60℃、50℃或以上任何两个数值之间的任何数

值)。在某些实施方式中,步骤(c)的产物收集温度为80°C至150°C。在某些实施方式中,步骤(c)的产物收集温度为110°C至140°C。

[0089] 在本领域中,常用的骤冷介质包括溶剂、异氰酸酯或者异氰酸酯与溶剂的混合物;其中,所述溶剂可为有机溶剂,优选不参与反应的有机溶剂。本申请中的骤冷介质可以选自下组:有机溶剂、异氰酸酯、光气、氯化氢、惰性载气及其任何组合。在某些实施方式中,有机溶剂选自下组:二氯甲烷、氯苯、邻二氯苯、苯、甲苯、二甲苯、己烷、四氢呋喃、氯苯及其任何组合。在某些实施方式中,所述骤冷介质不是或者不包含溶剂。在某些实施方式中,所述骤冷介质不是或者不包含有机溶剂(例如、氯苯、甲苯、己烷、四氢呋喃、氯苯)等。在某些实施方式中,所述骤冷介质为新鲜光气。在某些实施方式中,所述骤冷介质为循环光气。在某些实施方式中,步骤(c)中所述的骤冷介质为液态。在某些实施方式中,步骤(c)中所述的骤冷介质为液态光气。

[0090] 不受任何理论的限制,但是认为使用光气或者光气与异氰酸酯的混合物作为骤冷介质比使用有机溶剂作为骤冷介质的效果更好。例如,使用光气或者光气与异氰酸酯的混合物作为骤冷介质可以使得整个反应系统中避免使用有机溶剂,也可以避免固体附壁导致入口堵塞的问题,使得整个工艺过程中没有了溶剂回收、精馏、循环精制环节,制备工艺更为简便,能耗更低,成本更少。同时,由于高温精制过程缩短,反应产物异氰酸酯的高温停留时间大幅度缩短,自聚反应减少,产品收率更高。

[0091] 一般而言,骤冷介质本身即具有较低的温度以更好地起到降低反应产物混合物的作用,例如可为-50至-10°C(例如,-50°C、-45°C、-40°C、-35°C、-30°C、-25°C、-20°C、-15°C、-10°C或以上任何两个数值范围之间的任何数值)。在某些实施方式中,所述骤冷介质的温度为-20°C。

[0092] 在某些实施方式中,在步骤(c)中,利用所述骤冷介质的汽化潜热将步骤(b)获得的所述反应产物混合物温度迅速降低。例如,所述骤冷介质使得步骤(b)获得的所述反应产物混合物温度的瞬间降低,例如至少200°C/秒。不受任何理论的限制,但是认为使得步骤(b)获得的反应产物混合物的温度瞬间降低是优选的,因为这样可以保证目标产品的纯度;如果温度未在尽可能短的时间内降低的话,则步骤(b)获得的反应产物混合物有可能聚合产生杂质。可以通过多种途径使得反应产物混合物的温度瞬间降低,例如,提高骤冷介质的流量、降低骤冷介质的初始温度、提高骤冷介质的喷雾分散效果以提高热交换速率等等。

[0093] 4. 步骤(d)

[0094] 在某些实施方式中,所述方法进一步包括步骤(d)提纯产物。

[0095] 在某些实施方式中,所述步骤(d)包括如下子步骤:

[0096] 1) 将步骤(b)或步骤(c)获得的反应产物混合物通入脱气塔,其中所述反应产物混合物中的氯化氢和光气从所述脱气塔的顶部溢出并进入氯化氢/光气分离塔,其中从所述分离塔的顶部溢出的氯化氢经去尾气处理单元进行精制,形成副产物盐酸;

[0097] 2) 从子步骤1)的所述分离塔的底部回收光气循环利用,形成步骤(a)中所述的光气料流;

[0098] 3) 从子步骤1)的所述脱气塔的底部收集所述反应产物混合物中的异氰酸酯和副产物,使其经过轻组分脱除塔,除去轻组分副产物;

[0099] 4) 从子步骤3)的所述轻组分脱除塔的底部收集异氰酸酯和重组分副产物,使其经

过精制塔,从所述精制塔中收集异氰酸酯,并除去重组分副产物。

[0100] 以图1为例,PDA盐酸盐与光气在低温条件下(例如在-5至5°C的温度下)在配料釜01中进行混合,得到PDA盐酸盐与光气的混合物。然后经隔膜泵02将PDA盐酸盐与光气的混合物正压输送至低温管道反应器03和高温管道反应器04进行反应,得到反应产物混合物。反应产物混合物经骤冷区05降温之后使其经过轻组分脱除塔06,从轻组分脱除塔06的顶部除去轻组分副产物(例如,哌啶、多氢哌啶等);从轻组分脱除塔06的底部收集目标产品(异氰酸酯)和重组分副产物(例如,焦油、PDI自聚物、脲等),使其经过产品精制塔07。从产品精制塔07的顶部收集目标产品(异氰酸酯),从产品精制塔07的底部除去重组分副产物。

[0101] 当反应物胺为胺盐时,本申请中异氰酸酯的制备方法和常规的气相或液相光气化工艺相比,避免了将胺盐转化为胺的步骤;和现有的成盐光气化工艺相比,本申请中使用的光气既可以作为反应物胺的溶剂,又作为反应的起始物,避免了使用大量的溶剂。此外,使用本申请的方法制备异氰酸酯的过程中,酰氯生成反应和酰氯分解反应完全分开进行,避免了目标产品和中间品之间的副反应,使得整个反应选择性更高,杂质少、收率高,反应更彻底。而且,可使用光气或者光气与异氰酸酯的混合物作为反应过程中的骤冷介质,避免了使用有机溶剂,也可以避免固体附壁导致入口堵塞的问题,使得整个工艺过程中没有了溶剂回收、精馏、循环精制环节,制备工艺更为简便,能耗更低,成本更少。本申请的方法通过严格控制管道中两个温控区中反应的温度和时间,使得生产异氰酸酯流程简单省时、能耗降低且反应选择性和综合收率均得以显著提高。

[0102] 以上为本申请的概述,可能有简化、概括和省略细节的情况,因此本领域的技术人员应该认识到,该部分仅是示例说明性的,而非旨在以任何方式限定本申请范围。本概述部分既非旨在确定所要求保护主题的关键特征或必要特征,也非旨在用作为确定所要求保护主题的范围的辅助手段。

[0103] 实施例

[0104] 为了可以更充分地理解本发明,示出了以下实施例。应当理解,这些实施例仅出于说明性目的,而不以任何方式解释为是限制性的。

[0105] 实施例中提到的一些名词缩写如表1所示。

[0106] 表1:名词缩写

| 英文缩写 | 中文名称 |
|------|-----------|
| PDI | 五亚甲基二异氰酸酯 |
| PDA | 戊二胺 |

[0108] 以下以PDA盐酸盐制备PDI为例,示例性地说明本申请的技术方案。

[0109] 实施例1:隔膜泵泵头的选择

[0110] 实施例1A:PE材料的隔膜泵泵头

[0111] 将1750g (10mol) PDA盐酸盐与11880g (120mol) 液态光气于0°C搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0112] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0113] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4毫米(mm)内径、垂直高度84厘米(cm)、总长度为70米(m)、总体积879.2毫升(ml) 盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂

直高度为48cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为36cm,即体积比为4:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0114] 开启带有PE(聚乙烯)泵头的隔膜泵,以125.6ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和3秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液,3min后,隔膜泵出现漏液现象,紧急停泵,断开与泵所有管路连接,紧急处理后拆泵,发现泵头已经被光气腐蚀。反应无法继续进行。

[0115] 实施例1B:PP材料的隔膜泵泵头

[0116] 将1750g(10mol)PDA盐酸盐与11880g(120mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0117] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0118] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4毫米(mm)内径、垂直高度84厘米(cm)、总长度为70米(m)、总体积879.2毫升(ml)盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为48cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为36cm,即体积比为4:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0119] 开启带有PP(聚丙烯)泵头的隔膜泵,以125.6ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和3秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液,2min左右后,隔膜泵出现漏液现象,紧急停泵,断开与泵所有管路连接,紧急处理后拆泵,发现泵头已经被光气腐蚀。反应无法继续进行。

[0120] 实施例1C:聚四氟乙烯材料的隔离泵泵头

[0121] 将1750g(10mol)PDA盐酸盐与11880g(120mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0122] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0123] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4毫米(mm)内径、垂直高度84厘米(cm)、总长度为70米(m)、总体积879.2毫升(ml)盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为48cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为36cm,即体积比为4:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0124] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以125.6ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和3秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。整个反应过程中,泵头完好,因此,选择聚四氟乙烯材料的隔离泵泵头进行以下各个反应条件的筛选。

[0125] 实施例2:异氰酸酯反应条件的选择

[0126] 以下各个实施例中使用PDA盐酸盐制备PDI的物料比、反应条件以及最终收率的总结如表2所示。

[0127] 表2:由PDA盐酸盐制备PDI

[0128] (骤冷介质为光气或者光气+PDI混合液)

[0129]

| 实施 例 编 号 | 混料方式 | 光气与 PDA 盐 酸盐的 摩尔比 (mol) | 管道 反应 器内 径 (mm) | 反应温 度 (°C) | | 停留时间 (秒) | | 反应 压力 (KPa) | 粗品含 量 (%) | 收率 (%) | 备注 |
|-------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|---------------|-----|-------------|---|-------------------|-----------------|-----------|----------|
| | | | | 前 | 后 | 前 | 后 | | | | |
| 2A | PDA 盐酸盐 与液态光气 搅拌混合并 剪切均匀 | 12:1 | 4mm | 220 | 320 | 4 | 3 | 80 | 87.4 | 90.4 | |
| 2B | PDA 盐酸盐 与液态光气 搅拌混合不 剪切 | 12:1 | 4mm | 220 | 320 | 4 | 3 | 80 | 77.4 | 70.4 | 中途 堵料 |
| 2C | PDA 盐酸盐 与液态光气 搅拌混合并 剪切均匀 | 12:1 | 3mm | 220 | 320 | 4 | 3 | 80 | 85.2 | 25.7 | 中途 堵料 |
| 2D | PDA 盐酸盐 与液态光气 搅拌混合并 剪切均匀 | 12:1 | 5mm | 220 | 320 | 4 | 3 | 80 | 86.2 | 84.3 | |
| 2E | PDA 盐酸盐 与液态光气 | 12:1 | 8mm | 220 | 320 | 4 | 3 | 80 | 80.3 | 80.2 | |

[0130]

| | | | | | | | | | | | | |
|----|-----------------------------------|------|-----|-----|-----|---|---|----|------|------|----------|--|
| | 搅拌混合并 剪切均匀 | | | | | | | | | | | |
| 2F | PDA 盐酸盐 与液态光气 搅拌混合并 剪切均匀 | 12:1 | 4mm | 200 | 320 | 4 | 3 | 80 | 81.3 | 82.2 | | |
| 2G | PDA 盐酸盐 与液态光气 搅拌混合并 剪切均匀 | 12:1 | 4mm | 240 | 320 | 4 | 3 | 80 | 84.3 | 88.5 | | |
| 2H | PDA 盐酸盐 与液态光气 搅拌混合并 剪切均匀 | 12:1 | 4mm | 220 | 300 | 4 | 3 | 80 | 84.2 | 87.9 | | |
| 2I | PDA 盐酸盐 与液态光气 搅拌混合并 剪切均匀 | 12:1 | 4mm | 220 | 340 | 4 | 3 | 80 | 83.9 | 88.1 | | |
| 2J | PDA 盐酸盐 与液态光气 搅拌混合并 剪切均匀 | 12:1 | 4mm | 220 | 320 | 2 | 3 | 80 | 50.3 | 60.4 | 未反 应完 | |
| 2K | PDA 盐酸盐 与液态光气 搅拌混合并 剪切均匀 | 10:1 | 4mm | 220 | 320 | 3 | 3 | 80 | 76.0 | 75.9 | | |
| 2L | PDA 盐酸盐 与液态光气 搅拌混合并 剪切均匀 | 16:1 | 4mm | 220 | 320 | 5 | 3 | 80 | 87.2 | 90.3 | | |
| 2M | PDA 盐酸盐 与液态光气 搅拌混合并 剪切均匀 | 20:1 | 4mm | 220 | 320 | 6 | 3 | 80 | 87.5 | 90.2 | | |

[0131]

| | | | | | | | | | | | |
|----|-----------------------------------|------|-----|-----|-----|---|---|-----|------|------|--|
| 2N | PDA 盐酸盐 与液态光气 搅拌混合并 剪切均匀 | 12:1 | 4mm | 220 | 320 | 4 | 1 | 80 | 51.3 | 55.8 | |
| 2O | PDA 盐酸盐 与液态光气 搅拌混合并 剪切均匀 | 12:1 | 4mm | 220 | 320 | 4 | 2 | 80 | 62.7 | 70.2 | |
| 2P | PDA 盐酸盐 与液态光气 搅拌混合并 剪切均匀 | 12:1 | 4mm | 220 | 320 | 4 | 4 | 80 | 86.3 | 88.4 | |
| 2Q | PDA 盐酸盐 与液态光气 搅拌混合并 剪切均匀 | 12:1 | 4mm | 220 | 320 | 4 | 5 | 80 | 82.1 | 83.2 | |
| 2R | PDA 盐酸盐 与液态光气 搅拌混合并 剪切均匀 | 10:1 | 4mm | 220 | 320 | 4 | 3 | 80 | 73.1 | 75.2 | |
| 2S | PDA 盐酸盐 与液态光气 搅拌混合并 剪切均匀 | 14:1 | 4mm | 220 | 320 | 4 | 3 | 80 | 87.0 | 90.1 | |
| 2T | PDA 盐酸盐 与液态光气 搅拌混合并 剪切均匀 | 16:1 | 4mm | 220 | 320 | 4 | 3 | 80 | 87.2 | 90.4 | |
| 2U | PDA 盐酸盐 与液态光气 搅拌混合并 剪切均匀 | 12:1 | 4mm | 220 | 320 | 4 | 3 | 50 | 81.2 | 83.5 | |
| 2V | PDA 盐酸盐 与液态光气 | 12:1 | 4mm | 220 | 320 | 4 | 3 | 110 | 75.4 | 77.0 | |

| | | | | | | | | | | | | |
|--------|-----------------------------------------|------|-----|-----|-----|---|---|-----|------|------|----------|--|
| | 搅拌混合并 剪切均匀 | | | | | | | | | | | |
| [0132] | 2W PDA 盐酸盐 与液态光气 搅拌混合并 剪切均匀 | 12:1 | 4mm | 220 | 320 | 4 | 3 | 140 | 58.4 | 66.8 | 焦油 较多 | |

[0133] 以下分别详细描述各个实施例的步骤及结果。在下述实施例2A~2W中均使用光气或者光气与PDI的混合物作为骤冷介质。

[0134] 实施例2A:PDA盐酸盐制备PDI

[0135] 将1750g (10mol)PDA盐酸盐与11880g (120mol) 液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0136] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0137] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4毫米(mim)内径、垂直高度84厘米(cm)、总长度为70米(m)、总体积879.2毫升(ml) 盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为48cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为36cm,即体积比为4:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0138] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以125.6ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和3秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0139] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1592g,做气相定量分析,结果显示含量为87.4%,计算得反应收率为90.4%。

[0140] 实施例2B:PDA盐酸盐制备PDI(不均质剪切)

[0141] 将1750g (10mol)PDA盐酸盐与11880g (120mol) 液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内不带有均质装置。

[0142] 开启搅拌混合PDA盐酸盐与液态光气,不均质剪切。

[0143] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4mm内径、垂直高度84cm、总长度为70m、总体积879.2ml 盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为48cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为36cm,即体积比为4:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0144] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以125.6ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和3秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0145] 反应中途管道堵塞,无法继续该反应。

[0146] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1400g,做气相定量分析,结果显示含量为77.4%,计算得反应收率为70.4%。

[0147] 实施例2C:PDA盐酸盐制备PDI(反应器内径3mm)

[0148] 将1750g (10mol)PDA盐酸盐与11880g (120mol) 液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入

100L搅拌釜中,釜内带有均质装置。

[0149] 开启搅拌混合PDA盐酸盐与液态光气,均质剪切。

[0150] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热3mm内径、垂直高度84cm、总长度为70m、总体积494.5ml盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为48cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为36cm,即体积比为4:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0151] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以70.6ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和3秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0152] 反应中途管道堵塞,无法继续该反应。

[0153] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得464g,做气相定量分析,结果显示含量为85.2%,计算得反应收率为25.7%。

[0154] 实施例2D:PDA盐酸盐制备PDI(反应器内径5mm)

[0155] 将1750g (10mol)PDA盐酸盐与11880g (120mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内带有均质装置。

[0156] 开启搅拌混合PDA盐酸盐与液态光气,均质剪切。

[0157] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热5mm内径、垂直高度84cm、总长度为70m、总体积1373ml盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为48cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为36cm,即体积比为4:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0158] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以196.2ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和3秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0159] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1506.0g,做气相定量分析,结果显示含量为86.2%,计算得反应收率为84.3%。

[0160] 实施例2E:PDA盐酸盐制备PDI(反应器内径8mm)

[0161] 将1750g (10mol)PDA盐酸盐与11880g (120mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0162] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0163] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热8mm内径、垂直高度84cm、总长度为70m、总体积3517ml盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为48cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为36cm,即体积比为4:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0164] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以502.4ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和3秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0165] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1538.1g,做气相定量分析,结果显示含量为80.3%,计算得反应收率为80.2%。

[0166] 实施例2F:PDA盐酸盐制备PDI(前部熔盐预热至200℃)

[0167] 将1750g(10mol)PDA盐酸盐与11880g(120mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0168] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0169] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4mm内径、垂直高度84cm、总长度为70m、总体积879.2ml盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为48cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为36cm,即体积比为4:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至200℃,后部熔盐预热至320℃。

[0170] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以125.6ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和3秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0171] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1557g,做气相定量分析,结果显示含量为81.3%,计算得反应收率为82.2%。

[0172] 实施例2G:PDA盐酸盐制备PDI(前部熔盐预热至240℃)

[0173] 将1750g(10mol)PDA盐酸盐与11880g(120mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0174] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0175] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4mm内径、垂直高度84cm、总长度为70m、总体积879.2ml盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为48cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为36cm,即体积比为4:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至240℃,后部熔盐预热至320℃。

[0176] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以125.6ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和3秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0177] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1616.7g,做气相定量分析,结果显示含量为84.3%,计算得反应收率为88.5%。

[0178] 实施例2H:PDA盐酸盐制备PDI(后部熔盐预热至300℃)

[0179] 将1750g(10mol)PDA盐酸盐与11880g(120mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0180] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0181] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4mm内径、垂直高度84cm、总长度为70m、总体积879.2ml盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为48cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为36cm,即体积比为4:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至300℃。

[0182] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以125.6ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和3秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0183] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1607.7g,做气相定量分析,结果显示含量为84.2%,计算得反应收率为87.9%。

[0184] 实施例2I:PDA盐酸盐制备PDI(后部熔盐预热至340℃)

[0185] 将1750g(10mol)PDA盐酸盐与11880g(120mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0186] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0187] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4mm内径、垂直高度84cm、总长度为70m、总体积879.2ml盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为48cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为36cm,即体积比为4:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至340℃。

[0188] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以125.6ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和3秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0189] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1617.1g,做气相定量分析,结果显示含量为83.9%,计算得反应收率为88.1%。

[0190] 实施例2J:PDA盐酸盐制备PDI(光气与PDA盐酸盐摩尔比为12:1,前段停留时间为2s)

[0191] 将1750g(10mol)PDA盐酸盐与11880g(120mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0192] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0193] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4mm内径、垂直高度84cm、总长度为70m、总体积879.2ml盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为33.6cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为50.4cm,即体积比为2:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0194] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以175.8ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为2秒和3秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0195] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1849.2g,做气相定量分析,结果显示含量为50.3%,计算得反应收率为60.4%。

[0196] 实施例2K:PDA盐酸盐制备PDI(光气与PDA盐酸盐摩尔比为10:1,前段停留时间为3s)

[0197] 将1750g(10mol)PDA盐酸盐与990g(100mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0198] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0199] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4mm内径、垂直高度84cm、总长度为70m、总体积879.2ml盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为42cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为42cm,即体积比为3:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0200] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以146.5ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为3秒和3秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0201] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1540g,做气相定量分析,结果显示含量为76.0%,计算得反应收率为75.9%。

[0202] 实施例2L:PDA盐酸盐制备PDI(光气与PDA盐酸盐摩尔比为16:1,前段停留时间为5s)

[0203] 将1750g(10mol)PDA盐酸盐与15840g(160mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0204] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0205] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4mm内径、垂直高度84cm、总长度为70m、总体积879.2ml盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为52.5cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为31.5cm,即体积比为5:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0206] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以109.9ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为5秒和3秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0207] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1594.7g,做气相定量分析,结果显示含量为87.2%,计算得反应收率为90.3%。

[0208] 实施例2M:PDA盐酸盐制备PDI(光气与PDA盐酸盐摩尔比为20:1,前段停留时间为6s)

[0209] 将1750g(10mol)PDA盐酸盐与19800g(200mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0210] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0211] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4mm内径、垂直高度84cm、总长度为70m、总体积879.2ml盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为56cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为28cm,即体积比为6:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0212] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以97.7ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为6秒和3秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0213] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1587.5g,做气相定量

分析,结果显示含量为87.5%,计算得反应收率为90.2%。

[0214] 实施例2N:PDA盐酸盐制备PDI(后段停留时间为1s)

[0215] 将1750g (10mol)PDA盐酸盐与11880g (120mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0216] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0217] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4mm内径、垂直高度84cm、总长度为70m、总体积879.2ml盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为67cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为17cm,即体积比为4:1,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0218] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以175.8ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和1秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0219] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1675.1g,做气相定量分析,结果显示含量为51.3%,计算得反应收率为55.8%。

[0220] 实施例20:PDA盐酸盐制备PDI(后段停留时间为2s)

[0221] 将1750g (10mol)PDA盐酸盐与11880g (120mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0222] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0223] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4mm内径、垂直高度84cm、总长度为70m、总体积879.2ml盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为56cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为28cm,即体积比为4:2,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0224] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以146.5ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和2秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0225] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1724.2g,做气相定量分析,结果显示含量为62.7%,计算得反应收率为70.2%。

[0226] 实施例2P:PDA盐酸盐制备PDI(后段停留时间为4s)

[0227] 将1750g (10mol)PDA盐酸盐与11880g (120mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0228] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0229] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4mm内径、垂直高度84cm、总长度为70m、总体积879.2ml盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为42cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为42cm,即体积比为4:4,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0230] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以109.9ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆

料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和4秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0231] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1577.5g,做气相定量分析,结果显示含量为86.3%,计算得反应收率为88.4%。

[0232] 实施例2Q:PDA盐酸盐制备PDI(后段停留时间为5s)

[0233] 将1750g(10mol)PDA盐酸盐与11880g(120mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0234] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0235] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4mm内径、垂直高度84cm、总长度为70m、总体积879.2ml盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为37.3cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为46.7cm,即体积比为4:5,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0236] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以97.6ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和5秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0237] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1560.6g,做气相定量分析,结果显示含量为82.1%,计算得反应收率为83.2%。

[0238] 实施例2R:PDA盐酸盐制备PDI(光气与PDA盐酸盐摩尔比为10:1)

[0239] 将1750g(10mol)PDA盐酸盐与990g(100mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0240] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0241] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4mm内径、垂直高度84cm、总长度为70m、总体积879.2ml盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为48cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为36cm,即体积比为4:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0242] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以125.6ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和3秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0243] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1584.2g,做气相定量分析,结果显示含量为73.1%,计算得反应收率为75.2%。

[0244] 实施例2S:PDA盐酸盐制备PDI(光气与PDA盐酸盐摩尔比为14:1)

[0245] 将1750g(10mol)PDA盐酸盐与13860g(140mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0246] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0247] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4mm内径、垂直高度84cm、总长度为70m、总体积879.2ml盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为48cm,后段加热

炉套管中管道反应器垂直高度为36cm,即体积比为4:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0248] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以125.6ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和3秒,控制管道内压力为80KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0249] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1594.8g,做气相定量分析,结果显示含量为87.0%,计算得反应收率为90.1%。

[0250] 实施例2T:PDA盐酸盐制备PDI(光气与PDA盐酸盐摩尔比为16:1)

[0251] 将1750g (10mol)PDA盐酸盐与15840g (160mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0252] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0253] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4mm内径、垂直高度84cm、总长度为70m、总体积879.2ml盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为48cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为36cm,即体积比为4:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0254] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以125.6ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和3秒,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0255] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1596.5g,做气相定量分析,结果显示含量为87.2%,计算得反应收率为90.4%。

[0256] 实施例2U:PDA盐酸盐制备PDI(50KPa压力)

[0257] 将1750g (10mol)PDA盐酸盐与11880g (120mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0258] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0259] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4毫米(mm)内径、垂直高度84厘米(cm)、总长度为70米(m)、总体积879.2毫升(ml)盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为48cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为36cm,即体积比为4:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0260] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以125.6ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和3秒,控制管道内压力为50KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0261] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1583.6g,做气相定量分析,结果显示含量为81.2%,计算得反应收率为83.5%。

[0262] 实施例2V:PDA盐酸盐制备PDI(110KPa压力)

[0263] 将1750g (10mol)PDA盐酸盐与11880g (120mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0264] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0265] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4毫米(mm)内径、垂直高度84厘米(cm)、总长度为70米(m)、总体积879.2毫升(ml)盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为48cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为36cm,即体积比为4:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0266] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以125.6ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和3秒,控制管道内压力为110KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0267] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1572.6g,做气相定量分析,结果显示含量为75.4%,计算得反应收率为77.0%。

[0268] 实施例2W:PDA盐酸盐制备PDI(140KPa压力)

[0269] 将1750g(10mol)PDA盐酸盐与11880g(120mol)液态光气于0℃搅拌混合均匀,送入100L搅拌釜中,釜内置均质装置。

[0270] 开启搅拌同时开启内置均质泵,剪切混匀。

[0271] 开启前端与后端加热棒,加热两个套管中熔盐,开始预热4毫米(mm)内径、垂直高度84厘米(cm)、总长度为70米(m)、总体积879.2毫升(ml)盘管式管道反应器。盘管式管道反应器竖直安装在于两个熔盐套管中心位置,调整位置使得前段加热炉套管中管道反应器垂直高度为48cm,后段加热炉套管中管道反应器垂直高度为36cm,即体积比为4:3,全部浸没在熔盐浴中。前部熔盐预热至220℃,后部熔盐预热至320℃。

[0272] 开启带有四氟泵头的隔膜泵,以125.6ml/s速度将PDA盐酸盐与液态光气的混合浆料打入管道反应器中,即前后段停留时间分别为4秒和3秒,控制管道内压力为140KPa,流出气(液)通过-20℃骤冷介质极冷捕汲,获得产品收集液。

[0273] 收集液分离出氯化氢气体后回收光气,随后将剩余物称重得1761.5g,做气相定量分析,结果显示含量为58.4%,计算得反应收率为66.8%。

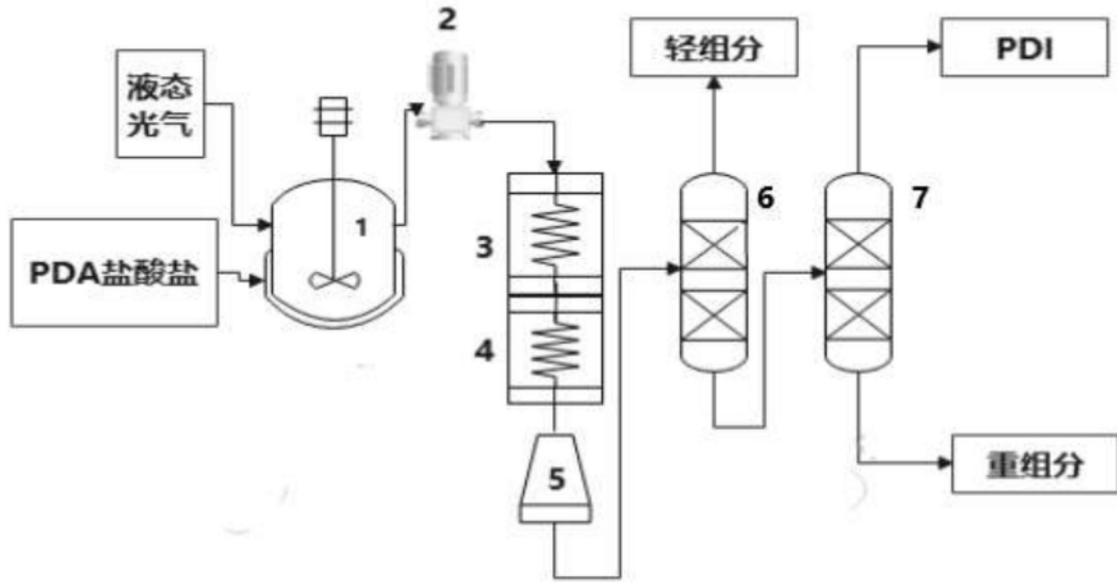


图1