

间苯二甲基二异氰酸酯的射流-旋转耦合连续流合成工艺研究

陆丹丹, 李 炜*, 吴春辉
(江苏快达农化股份有限公司, 江苏 南通 226400)

摘要:针对间苯二甲基二异氰酸酯(XDI)传统间歇工艺及常规连续流搅拌釜中传质受限、脲类杂质高等难题,设计了一种浸没式射流-旋转剪切耦合连续流反应器。该反应器融合射流反应器的高剪切破碎特性与微型环隙旋转装置的气泡均质化能力,通过射流喷嘴与环形旋转剪切单元的协同作用,实现气液两相的微分散与高强度湍流混合。在射流速度 7 m/s、转子转速 2 500 r/min、XDA 成盐浓度 7%、热光气化温度 130℃ 的最优条件下,气含率高达 31.5%,连续运行 8 h 内 XDI 平均纯度达 99.52%,脲类杂质降至 0.24%,较间歇工艺杂质降低 54.7%,反应时间缩短 60%。

关键词: XDI; 光气; 异氰酸酯; 连续流; 剪切

中图分类号: O633.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S2-0363-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.060

Research on the continuous synthesis process of xylene diisocyanate in a submerged jet-rotating coupled flow reactor

LU Dan-dan, LI Wei*, WU Chun-hui

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

Abstract: To address the issues of limited gas-liquid mass transfer and high urea impurity content in traditional batch processes and conventional continuous stirred-tank reactors for the synthesis of 1,3-xylene diisocyanate (XDI), a submerged jet-rotating shear coupled continuous flow reactor was designed. This reactor combines the high-shear breakup characteristics of a jet loop reactor (JLR) with the bubble homogenization capability of a mini-annular rotating device (m-ARD). Through the synergistic action of a jet nozzle and an annular rotating shear unit, micro-dispersion of gas-liquid phases and high-intensity turbulent mixing are achieved. Under the optimal conditions of jet velocity of 7 m/s, rotor speed of 2 500 rpm, XDA salt concentration of 7%, and hot phosgenation temperature of 130℃, the gas holdup reached 31.5%. During 8 h of continuous operation, the average XDI purity reached 99.52% and the urea impurity content dropped to 0.24%, representing a 54.7% reduction in impurities and a 60% shortening of reaction time compared to the batch process.

Key words: XDI; phosgene; isocyanate; continuous flow; shear

间苯二甲基二异氰酸酯(1,3-xylene diisocyanate, XDI)兼具芳香环刚性结构与脂肪族异氰酸酯耐黄变特性的重要单体,在高性能聚氨酯光学镜片、特种弹性体等材料中具有不可替代的作用^[1-3]。工业上主要采用间歇式冷热光气化法生产,尽管工艺成熟,但普遍存在反应周期冗长、光气用量与分布控制精度不足、脲类杂质含量高、批次重复性差等固有缺陷^[4-5]。尤其是在冷光气化阶段,局部温度波动极易导致间苯二甲胺(XDA)与中间产物缩合,生成难以去除的脲类衍生物,严重影响产物纯度。

连续流化学凭借卓越的传质传热效率、精准的过程控制能力、固有的安全性优势以及良好的工艺放大潜力,在精细化学品与功能材料合成领域受到

广泛关注^[6-7]。然而,针对光气这类高危气体参与的异氰酸酯合成,现有连续流研究仍多局限于传统搅拌釜或管式反应器,气液传质仍依赖气泡自然鼓泡,气泡直径大(通常>2 mm)、气含率低(<15%),未能从根本上解决局部光气不足引发的副反应。

近年来,新型反应器结构为强化气液传质提供了有效途径。Li等^[8]采用浸没式射流反应器(JLR)合成生物基五亚甲基二异氰酸酯(PDI),发现射流产生的高速剪切可使气泡破碎至亚毫米级,反应时间缩短 50%。Xu等^[9]在微型环隙旋转装置(m-ARD)中实现了高黏度体系下气泡直径 d_{32} 低至 0.29 mm、气含率达 34%的优异性能,并证实体积传质系数 K_La 与旋转转速呈正相关。然而,上述

收稿日期:2026-04-03;修回日期:2026-06-24

作者简介:陆丹丹(1991-),女,本科,工程师,研究方向为绿色与应用化学,1244269964@qq.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研究,通讯联系人,liwe.19880715@163.com。

装备尚未用于 XDI 这类热敏性、易成盐的二胺光气化体系。

此外,针对二胺在光气化过程中易与 HCl 成盐导致固体包裹的问题,CO₂ 预成盐保护策略在 PDI 合成中已显示出可行性:将二胺转化为碳酸盐,可避免盐酸盐的生成,实现与光气的温和反应^[8-10]。

基于上述背景,本文中将浸没式射流-旋转剪切耦合反应器引入 XDI 连续合成,协同 CO₂ 预成盐保护,系统研究该反应器内的气泡微分散特性、气含率、体积传质系数及其对 XDI 纯度与杂质生成的定量影响,旨在建立“装备-传质-副反应抑制”一体化的 XDI 高效合成新工艺。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

间苯二甲胺,日本三菱瓦斯化学生产;间苯二甲基异氰酸酯标样,Sigma-Aldrich 公司生产;光气,江苏快达农化股份有限公司生产;邻二氯苯,日本吴羽株式会社生产;高纯氮气,江苏兴国气体有限公司生产。

Agilent 7890A 高效气相色谱仪,安捷伦公司生产;Bruker Avance 300 MHz NMR,布鲁克公司生产;PPL-200 恒流泵,杭州精进科技有限公司生产。

1.2 浸没式射流-旋转剪切耦合反应器

反应器核心由射流喷嘴组件与环形旋转剪切单元串联构成,如图 1 所示。

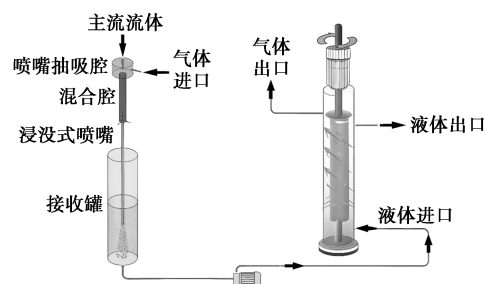


图 1 XDI 连续化合成反应器示意图

喷射器采用收敛锥角 7° 的喷嘴,入口直径 15 mm,XDA 的氯苯溶液经蠕动泵加压后由喷嘴进入混合腔,同时通过文丘里效应自吸光气,实现气液初次剪切破碎。高气含量的混合流体从浸没于液面下 14 cm 的喷管射入罐内,形成二次射流破碎。随后,反应液进入旋转剪切单元,同轴布置的旋转转子由变频电机驱动,最高转速 3 000 r/min(表 1)。气液混合物通过环隙时受到强烈旋转剪切,气泡进一步均质化。反应器材质为哈氏合金 C276,设计压力

1.0 MPa,喷射器与旋转剪切单元壳体均设有石英玻璃视窗。

表 1 射流-旋转耦合反应器主要结构参数

名称	参数	型号
喷射器喷嘴入口直径	15 mm	—
喷嘴收敛锥角	7°	—
气液混合腔	290 mm×30 mm	—
浸没式喷管	640 mm×15 mm	—
喷管浸没深度	140 mm	—
连接管路	2300 mm×1400 mm×20 mm	—
旋转反应器转子	500 mm×140 mm	—
旋转反应器壳体	600 mm×150 mm	—
转子环隙宽度	10 mm	—
接收罐	700 mm×150 mm	—
异步电机	50 Hz	LUOFU,YB3-90S-2
安全阀	1.0 MPa	RVH-A
压力变送器	±0.1 kPa	ABB,261GS
温度变送器	—	TKWZPB-240

1.3 实验步骤

CO₂ 预成盐保护:向 XDA 的氯苯溶液中持续通入 CO₂ 至饱和,用湿润 pH 试纸检测反应液至中性,此时 XDA 转化为间苯二甲胺碳酸盐,呈胶体分散态。XDI 合成路线如图 2 所示。

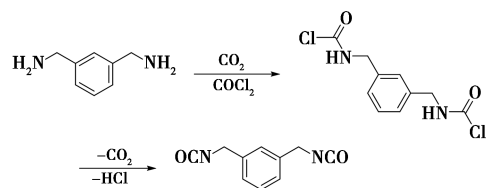


图 2 光气法合成 XDI 路线

光气化连续合成:向图 1 反应装置工作流入口输入氯苯 10 L,调节光气入口压力 0.1 MPa,转子转速 2 500 r/min。反应体系通过夹套加热,控制喷射器接收罐温度 80~90℃,旋转剪切单元温度 120~130℃。用恒流泵将间苯二甲胺碳酸盐混合液持续输入喷射器工作流入口(射流速度 7 m/s),反应液经输送泵进入旋转剪切单元,自反应液出口处采样,GC 检测 XDI 含量。反应液经分离纯化得 XDI,产物结构经核磁确证^{[1H]NMR}(300 MHz,CDCl₃,25℃), δ :7.41~7.24(m,4H),4.51(s,4H)×10⁻⁶]。

对照组:采用间歇式搅拌釜(10 L 玻璃反应釜,机械搅拌,光气鼓泡)实验,XDA 碳酸盐浓度 7%,控

制反应温度 120~130℃。

1.4 分析方法与传质参数测定

产物分析:产物纯度分析采用 GC,膜厚度 0.5 μm,柱长 30 m,内径 0.32 mm 的 DB5 毛细色谱柱和氢火焰离子化检测器。操作条件:氮气作载气,柱前压 56.5 kPa,分流比 25,氢气流速 40 mL/min,空气流速 400 mL/min,气化温度 250℃,检测温度 270℃。采用程序升温,起始温度 100℃,保持 2 min,以 10℃/min 升至 250℃,保持 5 min。XDI 保留时间 7.49 min,杂质保留时间 6.67 min。

气含率测定:采用体积膨胀法,记录反应器内静止液位高度 h_1 与通光气后气液混合液位高度 h_2 ,气含率 ε 按下式计算(忽略气泡脱离液面影响):

$$\varepsilon = (h_2 - h_1)/h_2$$

2 结果与讨论

2.1 气含率与传质特性

间苯二甲胺碳酸盐光气化反应历程包括 2 步,XDA 碳酸盐分解释放的 XDA 与光气反应生成氨基甲酰氯;氨基甲酰氯进一步脱 HCl 生成异氰酸酯。副反应(脲生成)发生于 XDA 与中间体(如氨基甲酰氯)在局部光气不足时的缩合。当气泡尺寸减小时,单位体积气体的气液界面面积(比表面积)呈反比增大,光气从气相到液相的传质速率大幅提高,使液相中溶解光气浓度始终维持在高水平,XDA 迅速转化为氨基甲酰氯,从而抑制了 XDA 与氨基甲酰氯的碰撞缩合^[10-11]。

在物料入口射流速度 7 m/s,转子转速 2 500 r/min 条件下,测得气含率 ε 约 31.5%,较传统搅拌釜(约 12%)提高近 1.6 倍。高气含率归因于:微小气泡上升速度慢,气液接触时间延长;旋转剪切产生的离心力将气泡向环隙外壁推移,形成高密度气泡群,同时抑制气泡聚并,有效减少杂质产生^[12-13]。

旋转剪切单元核心构件是圆柱形高速转子,转子表面由螺旋环组成,环隙宽度 10 mm。高速转子在离心加速度作用下,大幅提高了传质系数。螺旋环旋转剪切气泡,为微小气泡提供了巨大的气液比表面积,同时不断更新界面,降低了液膜传质阻力。

2.2 预成盐保护的必要性

传统间歇工艺中,XDA 浓度超过 7%即因生成盐酸盐固体包裹而导致脲类杂质骤增。引入 CO₂ 预成盐保护,XDA 以碳酸盐形式分散于邻二氯苯中,呈稳定胶体态,无明显固体颗粒。表 2 对比了不同 XDA 进料浓度下的反应结果(固定反应条件:射

流速度 7 m/s,转速 2 500 r/min,热光气化 130℃)。当 XDA 浓度≤7%时,XDI 纯度均高于 99.5%,脲类杂质低于 0.30%;当浓度升至 8%时,体系黏度增大导致气泡尺寸增大,杂质显著增加至 0.41%。因此,预成盐保护使最佳进料浓度控制在 7%。动力学分析表明,光气化反应符合二级反应速率定律,速率常数 k 与 $C_{[XDA]} \times C_{[光气]}$ 呈正比^[14-15]。高 XDA 浓度导致体系黏度增大,光气传质受限,促使副反应发生。最佳反应效果出现在 XDA 浓度 7%时,选择性: $S = k_1 / (k_1 + k_2) = 99.59\% / (99.59\% + 0.28\%) = 0.997\ 2$ 。此时主反应速率 k_1 为反应速率 k_2 的 355.68 倍。

表 2 XDA 成盐浓度对 XDI 纯度与杂质的影响 %

XDA 成盐浓度	XDI 纯度	脲类杂质
4	99.68	0.22
5	99.64	0.24
6	99.61	0.25
7	99.59	0.28
8	99.41	0.41

2.3 连续流工艺优势

在最优条件下(射流速度 7 m/s,转速 2 500 r/min,XDA 成盐浓度 7%,热光气化 130℃),连续运行 8 h,连续流体系中 XDI 含量提升 0.4%,杂质降低 50%以上,结果如表 3 所示。

表 3 间歇式与连续流反应工艺对比 %

批次	间歇搅拌釜		射流-旋转耦合连续化反应	
	XDI 含量	脲类杂质含量	XDI 含量	脲类杂质含量
1	99.13	0.52	99.55	0.21
2	99.15	0.50	99.51	0.25
3	99.11	0.56	99.50	0.27
4	99.18	0.53	99.54	0.22
5	99.14	0.54	99.48	0.24
平均	99.14	0.53	99.52	0.24

间歇式工艺 XDI 平均纯度 99.14%,脲类杂质 0.53%;而射流-旋转耦合连续流工艺中,XDI 平均纯度达 99.52%,脲类杂质降至 0.24%,杂质降低幅度超过 50%。该突破源于反应器内微气泡与高气含率(31.5%)带来的传质强化,以及 CO₂ 预成盐保护避免了盐酸盐包裹。连续运行 8 h 内,XDI 纯度波动在 99.48%~99.55%之间,脲类杂质始终低于

0.27%,展现了优异的运行稳定性。此外,反应时间(从光气通入至含量稳定)由间歇式的15 h缩短至6 h,缩短60%。由此可见,射流-旋转耦合的连续化模式凭借独特的反应动力学优势,有效地提升了XDI纯度,展现了优异的运行稳定性。

3 结论

本研究将光气化反应与连续流技术相结合,设计并构建了浸没式射流-旋转剪切耦合连续流反应器,实现了XDI光气化过程中的气液微分散与高强度传质。在射流速度7 m/s、转速2 500 r/min下,气含率 ε 达31.5%。通过引入CO₂预成盐保护策略,有效抑制了盐酸盐固体包裹问题,最佳进料浓度7%。

与间歇式工艺相比,连续流工艺在最优条件下XDI平均纯度从99.14%提高至99.52%,脲类杂质从0.53%降至0.24%,降低幅度超过50%;反应时间由15 h缩短至6 h,缩短60%,展现出优异的运行稳定性。该装备-工艺一体化平台通过强化气液传质、优化反应动力学路径,显著抑制了副反应,为XDI及其他热敏性异氰酸酯的连续化制造提供了解决方案。

参考文献

- [1] 马德强,丁建生,宋锦宏.有机异氰酸酯生产技术进展[J].化工进展,2007,26(5):668-673.
- [2] 哈尔帕普R,韦伯R,桑德斯J,等.在气相中制备苯二亚甲基二异氰酸酯的方法:CN 106573881[P].2019-07-16.
- [3] 黄聪.适用于强放热反应的釜式连续化过程研究[D].杭州:浙江大学化学工程与生物工程学院,2021.
- [4] Eric B, Jurgen D, Andreas F, et al. Process for preparing triisocyanates; US 005633396[P].1997-03-27.
- [5] Driest P J, Lenzi V, Marques L S A, et al. Aliphatic isocyanurates and polyisocyanurate networks[J]. Polym Adv Technol, 2017, 28: 1299-1304.
- [6] Behnken G, Hecking A, Sánchez B V. High performance enabled by nature-New polyurethane crosslinkers with significant bio-based content[J]. Eur Coatings J, 2016, 1: 46-50.
- [7] Montante G, Horn D, Paglianti A. Gas-liquid flow and bubble size distribution in stirred tanks[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63: 2107-2118.
- [8] Li W, Li H, Wu C H, et al. An effective synthesis of bio-based pentamethylene diisocyanate in a jet loop reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 425: 131527.
- [9] Xu T, Wang G L, Bai C Y, et al. Micro-dispersion, flow and mass transfer characteristics of high viscosity gas-liquid flow in a miniaturized annular rotating device[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 362: 131933.
- [10] Bischof E, Breidenbach P, Dahmer J, et al. Process for the preparation of diisocyanates; EP 1078918[P].2001-02-28.
- [11] Chen W X, Fan J, Huang C X, et al. Numerical assessment of ejector performance enhancement by means of two-bypass inlets[J]. Applied Thermal Engineering, 2020, 171: 115086.
- [12] Zhang G J, Dykas S, Yang S C, et al. Optimization of the primary nozzle based on a modified condensation model in a steam ejector[J]. Applied Thermal Engineering, 2020, 171: 115090.
- [13] Tang Y Zi, Liu Z L, Li Y Xa, et al. Study on fundamental link between mixing efficiency and entrainment performance of a steam ejector[J]. Energy, 2020, 215: 119128.
- [14] Liu Y, Fox R O. CFD predictions for chemical processing in a confined impinging-jets reactor[J]. American Institute of Chemical Engineers, 2006, 52: 731-744.
- [15] Gulawani S S, Deshpande S S, Joshi J B. Submerged gas jet into a liquid bath: A review[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46: 3188-3218. ■

中国中化多家企业亮相第二十四届中国国际橡胶技术展

9月15—17日,第二十四届中国国际橡胶技术展览会在上海新国际博览中心举办。中国中化旗下圣奥化学、中化高纤、中化橡机等企业携创新产品和解决方案亮相展会。

展会上,圣奥化学、中化高纤围绕“应用方案”和“可持续发展”两大主题,集中展出全系列橡胶添加剂及对

位芳纶产品,以及面向轮胎、胶管、胶带等橡胶制品的防老化、增强补强综合解决方案;中化橡机携AI智能炼胶平台、电加热硫化装备两大产业化成果亮相,聚焦橡胶行业数字化与“双碳”转型,集中展示国产橡胶装备创新实力。

(中国中化)