

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
 C07C 211/50

(45) 공고일자 2005년04월08일  
 (11) 등록번호 10-0453862  
 (24) 등록일자 2004년10월12일

---

(21) 출원번호	10-1996-0032490	(65) 공개번호	10-1997-0010735
(22) 출원일자	1996년08월03일	(43) 공개일자	1997년03월27일

---

(30) 우선권주장 19528781.9 1995년08월04일 독일(DE)

(73) 특허권자 바이엘 악티엔게젤샤프트  
독일 데-51368 레버쿠센

(72) 발명자 클라우스 비스쿱  
독일 데 51373 레버쿠센 칼-룸프-스트라쎄 35  
  
베르톨트 케젠후프  
독일 데 47839 크레펠트 임 파라디즈 32

(74) 대리인 장수길

심사관 : 이충재

---

**(54) 툴루일렌디이소시아네이트의 제조방법, 툴루일렌디아민과 물의 특정 혼합물 및 툴루일렌디이소시아네이트 제조를 위한 혼합물의 용도**

---

**요약**

툴루일렌 디이소시아네이트는 툴루엔을 니트로화 반응시켜 디니트로툴루엔을 수득하고, 임의로는 용매 또는 희석제의 존재하에 디니트로풀루엔을 수소첨가 반응시켜 툴루일렌 디아민과 반응수의 조 용액을 수득하고, 툴루일렌 디아민과 물의 조 용액을 가공하여 툴루일렌 디아민과 물의 중간 혼합물을 수득하며, 여기서 가공 반응을 물 함량이 중간 혼합물의 약 1 내지 40 중량%, 바람직하게는 약 2 내지 10 중량%가 될 때 중단하고, 이 중간 혼합물을 제1 생산 설비로부터 제2 생산 설비로 이송하며, 이 때 TDA와 물의 중간 혼합물은 시판 가능한 품질을 갖는 무수 툴루일렌 디아민으로 수득한 후, 툴루일렌 디아민의 포스겐화 반응에 의해 툴루일렌 디이소시아네이트를 제공하여 제조한다. 포스겐화 반응 전에 무수 툴루일렌 디아민을 추가로 가공하는 것은 임의적이다.

본 발명은 또한 응고점이 95°C 이하인 툴루일렌 디아민과 물의 중간 혼합물, 및 툴루일렌 디이소시아네이트를 제조하기 위한 이 중간 혼합물의 용도에 관한 것이다. 툴루일렌 디이소시아네이트를 제조하기 위하여 이 중간 혼합물을 사용하는 것은 툴루일렌 디아민과 물의 중간 혼합물의 생산 지점과 상이한 지점(또는 위치)에서 수행하는 것이 바람직하다.

**대표도**

도 2

**명세서**

**도면의 간단한 설명**

도 1은 종래 기술에 설명된 바와 같은 전형적인 방법으로 TDA와 물의 조 용액으로부터 물을 제거하여 무수 TDA를 수득하는 것을 예시하는 개략적인 다이아그램이다.

도 2는 제2 종류 단계를 통한, 본 발명에 따른 방법을 예시하는 개략적인 다이아그램이다.

도 3은 TDA와 물의 조 용액의 응고점의 변화를 나타낸다.

도 4는 TDA와 물의 조 용액의 상평형도이다.

#### <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1) : 제1 증류 컬럼

2) : 제2 증류 컬럼

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 톨루일렌 디이소시아네이트(TDI)의 제조 방법에 관한 것이다. 이 방법은 톨루엔을 질산과 반응시켜 디니트로톨루엔(DNT)을 제조하는 단계, 생성된 디니트로톨루엔(DNT)을 수소첨가 반응시켜 톨루일렌 디아민(TDA)과 반응수를 수득하는 단계, 및 톨루일렌 디아민을 포스겐과 반응시켜 TDI를 수득하는 단계로 이루어진다. 그러나, 톨루일렌 디아민(TDA)을 형성하기 위한 반응 단계는 제1 반응 설비에서 수행되고, 여기서 주소첨가 반응 단계로부터의 톨루일렌 디아민(TDA)과 물의 조 용액이 증류되어 물을 약 1 내지 40 중량% 함유하는 톨루일렌 디아민과 물의 중간 혼합물이 형성된다. 이 중간 혼합물은 제1 설비와 약간 거리를 두고 위치한 제2 생산 설비로 이송된다. 제2 생산 설비에서, 톨루일렌 디아민(TDA)과 물의 중간 혼합물의 증류가 완결되어 무수 톨루일렌 디아민이 수득되고, 이어서 포스겐화 반응에 의해 톨루일렌 디이소시아네이트(TDI)가 수득된다.

본 발명은 또한 톨루일렌 디아민과 물의 특정 혼합물, 및 톨루일렌 디아민과 물의 혼합물이 수득되거나 또는 제조되는 지점과는 상이한 지점에서 톨루일렌 디이소시아네이트를 제조하기 위한 상기 혼합물의 사용에 관한 것이다.

통상적으로, TDI의 다량 생산은 톨루엔을 질산과 반응시켜 DNT와 물을 수득하고, DNT를 수소와 반응시켜 TDA와 물을 수득한 후, 제조하여 건조시킨 TDA와 포스겐을 반응시켜 TDI와 염화수소를 수득하는 제조 단계를 사용하여 수행되며, 여기서 제조를 위한 각 단계의 생산 유닛은 하나의 생산 설비에서 서로 연결된다.

그러나, 제조 단계는 서로 약간의 거리를 두고 위치한 2개의 생산 설비에서 수행하는 것이 유리할 수 있는데, 여기서 TDA의 제조까지의 제조 단계는 하나의 생산설비에서 수행되고, TDA와 포스겐의 반응 및 시판가능한 TDI 최종 생성물로의 가공은 제2 생산 설비에서 수행된다. 이러한 형태의 공정은, 예를 들어 적당한 원료물질과 기본설비는 한 지역에서 쉽게 얻을 수 있지만 최종 제품을 요하는 큰 구입 시장은 상당히 거리를 두고 위치한 다른 지역에 있는 경우라면 경제적으로 유리할 수 있다. 또한, 하나의 중앙 집중적 아민 설비로부터 거리가 있는 여러 지역의 다양한 소형 포스겐 유닛에 공급하는데 경제적으로 유리할 수 있다.

##### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

그러나, 이러한 방식의 제조 및(또는) 조작은 중간 생성물 TDA가 높은 응점을 갖는다는 사실 때문에 상당히 더 어렵다. 이는 TDA가 100°C 초과의 온도에서 고체 형태로 또는 고온 용융물로서 이송될 수 있어야 한다는 것을 의미한다. TDA가 고체 형태로 이송될 경우, TDA는 먼저 예를 들면 플레이크로 만들어 이송시킨 후 그의 최종 포스겐화 반응에 사용하기 위하여 다시 생성물을 용융시켜야 하는 등의 값비싼 가공 단계를 수행해야만 한다. 한편, 고온 용융물로서의 해외 이송은 선상에서 가열가능한 탱크 콘테이너나 적당한 가열 설비, 예를 들면 가열 스팀 또는 전기동력의 연결 기기, 또는 산적화물로서의 이송의 경우 105 내지 110°C의 온도로 가열할 수 있는 홀드가 있는 유조선을 사용해야 한다. 가열가능한 탱크 콘테이너를 필요로 하는 첫번째의 경우, 다량의 TDA를 이송하기 위해서는 매우 비용이 비싸며 비경제적이다. 가열가능한 홀드를 갖는 배에 산적화물로서 이송하는 두번째의 경우도 또한 매우 비용이 비싸고, 그러므로 종래 유조선 및 도크에서의 짐옮기는 장치는 고온에서의 사용을 목적으로 한 것이 아니기 때문에 비경제적이다. 이러한 방법은 먼저 이러한 목적에 적합한 유조선 및 짐옮기는 장치를 필요로 하며, 이는 매우 값비싼 것이다. 마지막으로, 배의 홀드로부터의, 임으로는 지상에서의 값비싼 특수 폐기물 소각 과정에 의한 오수 처리 문제가 극복되어야만 할 것이다.

미국 특허 제5,449,832호에는 톨루엔디아민(TDA)의 저장 및 이송을 위한 방법이 기재되어 있다. 이 방법은 톨루엔의 디니트로화 반응에 의해 디니트로톨루엔의 2,4- 및 2,6-이성질체를 수득하고, 디니트로톨루엔을 수소첨가 반응시켜 톨루엔 디아민의 2,4- 및 2,6-이성질체를 수득하고, 톨루엔디아민을 증류시켜 2,4- 및 2,6-톨루엔디아민의 실질적인 무수 생성물을 수득한 후, 저장 및(또는) 선적을 위해 냉각시키고 이송시키는 것을 포함하고 있다. 톨루엔디아민(TDA)을 저장 및(또는) 선적하기 전에, TDA의 응점은 (무수 TDA의 중량을 기준으로 하여) 약 5 내지 15 중량%, 바람직하게는 7 내지 10 중량%의 물을 첨가하여 낮추며, 생성된 TDA-물 혼합물의 온도는 TDA-물 혼합물의 최종 온도가 비점 이하가 되도록 조절한다. 이는 장기간의 저장 및(또는) 이송에 적합한 혼합물이다. 무수 TDA에 첨가되는 물은 가압하의 고온 탈염수, 탈이온수 또는 중류수이다. 무수 TDA에 대한 물의 첨가에 의해 달성되는 최종 온도 수준은 TDA-물 혼합물을 장기간 동안 액체 상태로 유지하기에 충분한 내열을 제공하므로, 혼합물의 저장 및(또는) 선적이 가능하게 된다.

##### 발명의 구성 및 작용

본 발명은 고체를 침강시키지 않고 95°C 미만의 온도에서 액체 형태로 저장하거나 또는 이송시킬 수 있는 TDA 배합물을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 톨루엔을 니트로화 반응시켜 DNT를 수득하고, DNT를 수소첨가 반응시켜 TDA와 물을 수득하고, 무수 TDA를 포스겐과 반응시켜 TDI를 수득하여 TDI를 제공하는 방법을 유조선 콘테이너로 또는 산적 화물로서 제1 생산 설비로부터 거리를 두고 위치한 제2 생산 설비로, 상기한 단점이 없이 TDA를 이송시키는 것이 가능한 방법으로 변형시키는 것이다.

이 목적은 본 발명의 혼합물 및 방법에 의해 달성된다.

본 발명자들은 놀랍게도 물 함량이 1 내지 40%, 바람직하게는 2 내지 10%인 TDA와 물의 특정 혼합물이 명백하게 낮아진 용접을 가지므로, 실질적으로 다른기가 더 쉽고, 순수 TDA보다는 유조선 중의 산적 화물으로서 장거리 이송이 보다 저렴하다는 것을 발견하였다. 화학 약품을 이송하기 위해 고안된 유조선은 일반적으로 이송하는 물품들을 이송하는 동안 약 65 °C 내지 70 °C의 온도 범위에 유지할 수 있고, 유사한 온도 범위에서 화학 약품을 하역할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 방법의 목적은 산적 화물로서 통상의 유조선으로 이송할 수 있는 용융 특성을 갖는 TDA/물 혼합물을 수득하는 것이다.

본 발명에 따른 혼합물은 원칙적으로 순수 TDA, 즉 2,4-TDA 약 80 중량% 및 2,6-TDA 약 20 중량%를 함유하는 종래 시판되는 이성질체 혼합물을 물과 혼합시켜 제조할 수 있다. 이러한 혼합물은, TDA 및 물을 함유하는 수소첨가 생성물의 종류단계 동안에 종래 방법에서와 같이 무수 TDA를 수득하는 대신에, 물 함량이 약 1 내지 40 중량%가 되는 TDA와 물의 중간 혼합물이 얻어지게 되는 적당한 시점에서 공정을 중단할 경우 보다 쉽게 입수할 수 있다.

따라서, 본 발명은 톨루엔을 질산과 반응시켜 디니트로톨루엔을 수득하고, 디니트로톨루엔을 수소첨가 반응시켜 톨루일렌 디아민과 반응수의 조 용액을 수득하고, 톨루일렌 디아민과 반응수의 조 용액을 중류시켜 물을 약 1 내지 40 중량%, 바람직하게는 약 2 내지 10 중량% 함유하는 톨루일렌 디아민과 물의 중간 혼합물을 형성한 후, 이 톨루일렌 디아민과 물의 중간 혼합물을 제1 생산 설비로부터 제2 생산 설비로 이송시킨 후, 톨루일렌 디아민과 물의 중간 혼합물을 제2 생산 설비에서 완전히 중류시켜 무수 톨루일렌 디아민을 수득하고, 이 무수 톨루일렌 디아민을 포스겐화 반응시켜 톨루일렌 디이소시아네이트를 수득하는 것으로 이루어진 톨루일렌 디아민의 제조 방법을 제공한다.

또 다른 실시태양으로, 디니트로톨루엔은 용매 또는 희석제의 존재하에 수소첨가 반응된다. 이러한 용매 또는 희석제는 톨루일렌 디아민과 반응수의 조 용액으로부터 추가 단계로 완전히 또는 부분적으로 제거된 후, 톨루일렌 디아민과 반응수의 조 용액을 중류시켜 저장 및(또는) 이송에 적합한 톨루일렌 디아민과 물의 중간 혼합물을 수득할 수 있다.

또 다른 실시태양으로, 건조된 톨루일렌 디아민은, 제2 생산 설비에서 완전히 중류된 후, 포스겐화 반응 전에 다른 가공 단계를 실시하여 본질적으로 공지된 방법으로 톨루일렌 디이소시아네이트를 수득할 수 있다.

본 발명에 따라서,

- 톨루일렌 디아민은 2,4-톨루일렌 디아민, 2,6-톨루일렌 디아민 또는 이들의 이성질체의 임의 혼합물, 및 임의로는 이들과 2,3-톨루일렌 디아민, 3,4-톨루일렌 디아민 또는 이들의 혼합물의 임의 양과의 혼합물로 이루어지고,

- 디니트로톨루엔의 수소첨가 반응 동안에는 용매 또는 희석제가 존재하지 않는 것이 바람직하다.

본 발명은 또한 혼합물의 응고점이 95°C 이하인 톨루일렌 디아민과 물의 혼합물에 관한 것이다.

본 발명에 따라서, 응고점이 약 60 내지 95°C, 바람직하게는 65 내지 70°C인 혼합물은

- 2,4- 및(또는) 2,6-톨루일렌 디아민과 물을 포함하고,

- 톨루일렌 디아민 100 중량부에 대해 물을 1 내지 40 중량부, 보다 바람직하게는 물을 2 내지 10 중량부 함유하는 것이 바람직하다.

상기한 소정의 물 이외에, 본 발명에 따른 혼합물은 임의로 균일하게 용해된 유기 용매 또는 희석제를 최대 약 10 중량% 함유한다. 이 경우 적당한 용매 또는 희석제는 특히 저급 알코올, 바람직하게는 메탄올, 에탄올, n-프로판올 및 이소프로판올, 저급 케톤, 구체적으로는 아세톤 및 디올, 구체적으로는 에틸렌 글리콜 또는 톨루엔이다.

본 발명은 또한 물을 제거하기 전에, 포스겐화 반응에 의해 톨루일렌 디이소시아네이트를 제공하기 위하여 TDA와 물의 중간 혼합물을 사용하는 것을 제공한다. 톨루일렌 디이소시아네이트를 제공하기 위하여 중간 혼합물을 혼합물의 제조 지점으로부터 공간적으로 떨어진 생산 설비로 이동시키는 것이 바람직하다.

디니트로톨루엔으로부터의 TDA의 산업적인 제조는 혼탁된 분말상 촉매, 예를 들어 활성탄 상의 팔라듐 또는 라니니겔 상에서 및 임의로는 희석제 또는 용매의 존재하에 고압하 수소에 의해 DNT 중의 질소기를 연속적인 방법으로 환원시켜 달성된다. TDA와 같은 방향족 아민을 상용하는 니트로화합물 DNT의 촉매적 수소첨가 반응에 의해 제조하는 다수의 방법은 개시되어 있다. 이러한 방법들은 예를 들어 독일 특허 공개 제1,542,544호, 동 제1,947,851호, 동 제2,016,644호, 동 제2,135,154호, 동 제2,214,056호, 동 제2,456,308호, 벨기에 특허 제631,964호, 동 제661,047호, 동 제661,946호, 프랑스공화국 특허 제1,359,438호, 영국 특허 제768,111호, 유럽 특허 공개 제0,124,010호에 기재되어 있다.

적합한 용매 또는 희석제로는 메탄올, 에탄올 또는 프로판올과 같은 화합물이 있다(문헌 [Ullmann, 제4판, 1977, 제13권, 제14 페이지] 참조). 이러한 용매 또는 희석제는 (니트로기 몰 당 약 418 kJ의) 높은 반응열을 다양한 반응 물질 전체에 걸쳐 분배시켜 주고, 그의 제거를 용이하게 할 뿐만 아니라 용해도를 증진시킴으로써 혼탁액 중 디니트로톨루엔의 이용성을

증가시켜 준다. 이러한 바람직한 특성의 제한 요인(running counter)은 용매를 사용하면 용매 분리 때문에 종류 비용이 더 들게 된다는 점이다. 따라서, 이 단계의 안전성 및 반응 요건 등을 동시에 관찰하면서 용매의 사용을 최소화함으로써 최적화된 목표를 이룰 수 있다. 이에 따라서, 용매를 사용하지 않고 TDA를 연속 제조하는 것이 본 발명에 따른 방법에 바람직하며, 미국 특허 제5,387,396호에 따른 반응기를 사용하는 것이 가능하며, 이의 개시는 본 명세서에 참고 문헌으로 포함된다(독일 특허 공개 제3,635,217호에 상응). 이러한 반응기는 증발 냉각, 즉 예를 들어 냉각제 측면 상에 수증기를 제조 시킴으로서 특히 열을 효율적으로 제거할 수 있는 방식으로 제조된다. 따라서, 디니트로톨루엔의 경우, 이러한 반응기 덕분에 통상의 경우보다는 높은 온도, 즉 100 내지 150°C 대신에 180 내지 200°C에서 용매를 사용하지 않고 반응을 수행할 수 있다.

디니트로톨루엔과 수소와의 반응 동안에 얻어진 조 용액은 TDA를 약 60 중량% 함유하고, 반응수 및 임의로 사용된 희석제 또는 용매를 약 40 중량% 함유한다. 이러한 조 용액은 또한 예를 들어 여과 또는 침강에 의한 것과 같은 고체 촉매의 단리 후의 제조 부산물을 포함한다. 이러한 부산물은 주로 2,3-TDA 및 3,4-TDA이고, 조 용액의 약 3 내지 5 중량%일 수 있다. 고분자량을 갖는 것을 포함하여 다른 부산물이 존재할 수도 있다. 포스제화 반응에 사용될 수 있는 적합한 출발 생성물을 제조하기 위해서는 물 및 임의로 존재하는 임의 희석제 또는 용매는 예를 들어 종류에 의한 것과 같은 본질적으로 공지된 방법에 의해 완전히 제거되어야만 한다. 이외에, 가능한 높은 수율의 TDI를 수득하기 위하여, 종류에 의해 부산물을 제거하는 것이 적절하며, 이 때 통상적인 순도를 갖는 시판 가능한 TDA가 얻어진다. 통상적인 순도의 TDA는 2,4-톨루일렌 디아민을 약 80 중량% 포함하고, 2,6-톨루일렌 디아민을 약 20 중량% 포함한다.

디니트로톨루엔의 수소첨가 반응 동안에 생성된 반응수의 제거 전, 존재하는 임의의 용매가 먼저 톨루일렌 디아민(TDA)과 반응수의 촉매가 없는 조 용액으로부터 제거되어야만 한다. 용매의 제거는 일반적으로 연속적으로 작동되는 종류 컬럼 중에서의 종류에 의한 종래 방법으로 수행되며, 여기서 용매는 공정 관리에 의해 순수 상태로 회수되고, 이는 더 이상의 정제 없이 공정에 직접 재사용될 수 있다. TDA와 반응수의 조 용액으로부터, 용매를 종류에 의해 형성된 약간의 (또는 모든) 물과 함께 분리한 후, 용매를 목적하는 정도의 순도로 용매와 물의 혼합물로부터 또 다른 제조 단계로 회수하는 것이 가능하다. 용매를 첨가하지 않고 반응을 수행할 경우, 당연히 용매 분리는 필요하지 않다.

톨루일렌 디이소시아네이트(TDI)의 통상적인 산업 제조 방법에 있어서, TDA와 물의 조 용액의 건조 과정이 뒤따른다. 이 과정은 TDA와 반응수의 조 용액에 존재하는 모든 반응수를 완전히 제거한다. 물은 일반적으로 조 용액의 40 중량% 이하이다. 주로, 이는 진공하에 조 용액을 가열하고, 형성되는 증기를 제거하여 물을 간단하게 제거함으로써 달성을 수 있다. 그러나, 이러한 간단한 과정에 의해 얻어진 단리된 물은 폐기물로 직접 처리하기에 요구되는 순도로 생성되지 않고, 항상 TDA로 얼마간 오염되어 있다. 따라서, 적당한 종류 장치로 종류시킴으로서 반응수를 제거하는 것이 더 낫다. 이 경우, 예를 들어 TDA와 반응수의 조 용액을 컬럼의 기저부에서 200°C 이상의 온도로 가열함으로써, 컬럼의 헤드에 순수 형태의 물이 형성된다. 종래 방법에 사용되는 이러한 종류 컬럼은 대기압 또는 약간 높은 압력하에서 작동되며, 약 20 내지 30개의 기포판(즉, 실용적인 평판)을 가지며, TDA는 기저부로부터 회수되고, 매우 극미량의 물은 30 내지 50 mbar의 진공으로 감압시켜 제거한다.

도 1은 TDA로부터 물을 제거하기 위한 전형적인 과정(즉, 종래 기술 과정)의 개략적인 다이아그램이다. 도 1에서,

A는 TDA를 약 60 중량% 함유하는 TDA와 물의 조 용액을 나타내고,

B는 물 회수를 나타내고,

C는 A로 반송되는 TDA/물 혼합물을 나타내고,

D는 (무수) TDA 회수를 나타내고;

25는 종류 컬럼 중의 기포판의 수이다.

그러나, 본 발명은 상기한 TDA의 제조 방법의 종래 과정과는 상이하다. 보다 구체적으로, 본 발명은 TDA와 반응수의 조 용액으로부터 물을 분리하는 단계가 2단계로 수행된다는 점에서 종래 방법과 상이하다. 사실상, 물을 약 40 중량% 함유하는 TDA와 반응수의 조 용액은 약 45°C의 매우 낮아진 응고점을 갖는다. 따라서, TDA와 반응수의 조 용액은 유조선에 산적하여 이송하는 것에 적합하게 될 것이다. 본 명세서에 사용된 응고점이라 함은 액체 상태에서 고체 상태가 되는 온도라고 이해된다. 허나, TDA와 반응수의 조용액을 이송하는 것은 값비싼 화물 공간이 물의 이송으로 인해 크게 낭비될 수도 있다.

따라서, 본 발명의 방법에서는, TDA와 반응수의 조 용액으로부터의 반응수의 부분 제거를 수행하여 TDA와 물의 중간 혼합물을 수득하는데, 여기서 이 중간 혼합물 중의 물의 잔류 농도는 생성된 중간 혼합물의 응고점이 유조선에 통상적으로 이용되는 온도 조절 범위의 응고점을 초과하지 않도록 조정한다.

도 3에 도시된 바와 같이 TDA와 물의 혼합물의 응고점의 변동은 혼합물을 저장 및(또는) 이송에 적합하게 하기 위하여 중간 혼합물 중 물의 적합한 농도를 측정하는데 있어서의 기준으로 하여 사용된다. 도 3은 TDA와 물 혼합물의 응고점을 나타낸다. 보다 구체적으로, TDA는 2,4-TDA를 80 중량% 포함하고 2,6-TDA를 20 중량% 포함한다. x 축은 물 함량을 중량%로 나타내며, y 축은 응고점(°C)을 나타낸다. 이 도면에 따르면, 예를 들어 65°C의 응고점은 7 중량%의 물 함량에 대응한다.

TDA와 반응수의 조 용액으로부터의 물의 부분 제거에 사용된 방법은 상기한 바와 같은 종래 방법에서 TDA 건조에 사용된 장치보다 훨씬 간단하다. 물의 부분 제거는 간단한 대기압 종류에 의해 수행하는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 방법에 있어서, 단지 5개의 기포판(즉, 실제 평판)을 갖는 종류 컬럼이 TDA를 함유하지 않는 헤드 생성물을 제조하는데 보다 적합하다. 물의 대부분은 이러한 방식으로 이미 제거되었으므로, 최종 목적지에서 필요한 진공 종류 장치, 즉 무수 TDA를

수득하기 위한 제2 생산 설비는 약 10개의 평판(즉, 실제 평판)만을 필요로 한다. 따라서, 본 발명에 필요한 진공 중류 장치는 TDA를 제조하기 위한 종래 산업 방법에 필요한 종래 중류 장치보다 작다. 따라서, 본 발명의 중류 장치는 또한 보다 경제적으로 효율적이다.

무수 TDA를 수득하기에 적합한 중류 컬럼은 TDA/물의 상전이도(진한 선 : 1013 mbar, 얇은 선 : 100 mbar, 도 4 참조)를 고려하여 본질적으로 공지된 방법으로 고안한다. 도 4에서, x 축은 액상인 물의 몰농도를 나타내고, y 축은 증기상인 물의 몰농도를 나타낸다.

본 발명의 방법의 또다른 잇점은 배의 탱크로부터 오수의 폐기물 처리에 관련한 문제가 없다는 것이다. 배는 물로 세척할 수 있고, TDA와 물의 중간 혼합물의 중류는 각각 궁극적인 목적지에서 완결되므로, TDA-함유 세척수는 최종 목적지에서 처리할 수 있다. 따라서, 값비싼 특수 폐기물을 소각 과정이 필요하지 않다.

건조된 TDA를 궁극적인 (또는 최종) 목적지에서 TDI로 수득하는 과정은 또한 당업계의 숙련가에게 알려진 종래 방법을 사용하여 수행한다. TDA의 2,3- 및 3,4- 이성질체 및 다른 부산물은 임의로는 먼저 TDA 이성질체 혼합물로부터 제거될 수 있다. 이러한 이성질체 및 다른 부산물의 제거에 적합한 방법은 예를 들면 미국 특허 제3,420,752호 및 동 제3,414,619호에 기재되어 있고, 이는 본 명세서에 참고문헌으로 포함한다. TDA의 포스겐화에 의한 TDI의 제조를 위한 전체 과정 중 최종 단계는 공지된 방법이다. 예를 들면 문헌 [Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, 제2판, 1983, 제7권, 제63페이지 이하, Carl-Hanser Verlag, Munich] 및 거기에 인용된 문헌을 참조하라.

따라서, 본 발명은 톨루엔의 니트로화에 의해 디니트로톨루엔(DNT)을 수득하고, 임의로는 용매 또는 희석제의 존재하에, 바람직하게는 이들을 사용하지 않고, DNT를 수소첨가 반응시켜 톨루일렌 디아민(TDA)과 반응수의 조용액을 수득하고, 임의로는 용매를 완전히 또는 부분적으로 제거하고, TDA와 반응수의 조용액을 중류시켜 TDA와 물의 중간 혼합물을 형성하는데, 여기서 중류 반응은 TDA와 물의 중간 혼합물이 물을 약 1 내지 40 중량% 함유할 때 중단시킴으로써 TDI를 제조하는 방법을 제공한다. 이어서, 이러한 중간 혼합물을 제1 생산 설비로부터 제2 생산 설비로 이송한다. 제2 생산 설비에서, TDA와 물의 중간 혼합물을 더 증류시켜 무수 TDA를 수득한다. 예를 들어 2,3-TDA 및(또는) 3,4-TDA를 포함하는 임의의 부산물은 또한 이 제2 증류 단계 또는 또다른 가공 단계에 의해 제거하여 시판되는 품질의 무수 TDA를 수득할 수 있다. 이어서, 무수 TDA를 포스겐화 반응시켜 TDI를 수득한다.

본 발명의 방법에 적합한 화합물로는 2,4 톨루일렌 디아민 및 톨루일렌 디아민의 각종 이성질체 혼합물이다. 시판되는 품질의 TDA는 전형적으로 2,4-이성질체와 2,6-이성질체의 혼합물이고, 여기서 2,4-TDA 대 2,6-TDA의 이성질체 비율은 약 65:35 또는 80:20이다. 하나의 생산 설비로부터 제2 생산 설비로 이송될 수 있는 TDA와 물의 적당한 중간 혼합물은 각 종 농도의 TDA의 2,3- 및 3,4-이성질체를 갖는 2,4-TDA 및(또는) 2,6-TDA의 이성질체 혼합물을 포함한다. 이러한 중간 혼합물은 또한 반응 부산물을 함유한다. 전형적으로, 2,3- 및(또는) 3,4-이성질체는 이러한 중간 혼합물에 약 0.05 내지 50 중량%의 양으로 존재한다. TDA와 물의 상기 중간 혼합물은 또한 고분자량을 갖는 부산물을 각종 비율로 포함한다. 이러한 고분자량 부산물은 전형적으로 약 0.01 내지 2.5 중량%, 통상적으로는 0.2 내지 1.8 중량%의 양으로 존재한다.

다음 실시예는 본 발명의 방법에 대한 상세한 절차를 설명한다. 상기한 명세서에 기재된 본 발명은 이러한 실시예의 정신 또는 영역을 제한하려는 것이 아니다. 당업계의 숙련가는 다음 과정의 조건의 공지된 변형을 사용할 수 있다는 것은 쉽게 이해될 것이다. 달리 지정하지 않는 한, 모든 온도는 섭씨 온도이고, 모든 백분율은 중량%이다.

## <실시예>

### 실시예 1

#### 본 발명에 따른 TDA/물 혼합물의 제조

##### a) 디니트로톨루엔의 제조

디니트로톨루엔(DNT)을 물로 냉각시키는 2개의 교반 탱크 반응기 중에서 제조하였다. 각 반응기는 500 l의 작업 용량을 가지며, 측면에 100 l 용량의 범람액 분리 플라스크가 장착되어 있다. 장치의 탈기측에는, 대기압에서 작동되는 배기가스 수집 라인에 연결되었다. 반응을 개시하기 전에, 2개의 용기에 92% 농도의 황산을 넘치도록 채우고, 교반기를 작동시켰다.

제1 탱크로 톨루엔 93 kg/h 및 65% 농도의 질산 100 kg/h를 공급하고, 제2 탱크에 도입되는 황산은 92% 농도의 황산이 665 kg/h이었고, 하류 침강 플라스크로 범람시켰다.

제1 탱크로부터의 범람액을 부속 침강 플라스크 중에서, 처리를 위해 수거되는 황산 상과 주로 모노니트로톨루엔(MNT)으로 이루어진 유기상으로 분리하였다. 상기한 92%의 황산 이외에, 65% 농도의 질산 105 kg/h를 첨가한 제2 탱크에 유기상을 연속적으로 펌핑하였다. 제2 탱크의 온도는 70°C였다.

제2 탱크로부터의 범람액을 부속 침강 플라스크 중에서, 상기한 바와 같은 황산 상(나중에 제1 탱크로 펌핑함)과 조 DNT와 극미량의 산을 함유하는 유기상으로 분리하였다.

생성물을 정제하기 위하여, 조 DNT는 70°C에서 유지시킨 3단계 혼합기/침강기 배터리를 연속적으로 통과시켰고, 여기서 조 DNT를 온수 50 l/h(70°C), 2% 농도의 수산화나트륨 용액 50 l/h(70°C) 및 탈이온수 50 l/h(70°C)로 순서대로 세척하였다. 생성된 DNT의 수성 추출물은 pH가 7.6이었다. 수성상은 유출수로서 배출하였다.

##### b) DNT의 TDA로의 수소첨가 반응

냉각 및 가열 장치, 가스 분산 교반기, 온도계 및 레벨 인디케이터가 장착된 500 l의 오토클레이브를 사용하여 DNT를 수소첨가 반응시켜 톨루일렌 디아민(TDA)을 수득하였다.

물 70 kg 및 톨루일렌 디아민 150 kg의 혼합물을 80°C에서 먼저 오토클레이브에 도입한 후, 물 약 30 l 중에 혼탁시킨 라니 니켈 약 7 kg을 이 혼합물에 첨가하였다. 오토클레이브를 10 bar의 압력에서 수소로 10회 충전시킨 후, 매번 대기압으로 감압시켰다. 이어서, 수소를 22 bar의 압력에서 도입하고, 교반기를 작동시키고, 침수관을 통하여 반응 혼합물로의 DNT의 첨가를 182 kg/h의 속도로 개시하였다.

약 2분 후, 반응의 개시를 오토클레이브 내부의 온도의 급속 증가에 의해 검출하였다. 가열 과정을 냉각 과정으로 변화시킨 후, 온도를 190°C로 조절하였다. 수소 소비분은 오토클레이브 내부의 압력이 22 bar로 일정하게 유지되도록 갓 제조한 수소를 첨가하여 보충하였다. 가스 스트림 25 Nm<sup>3</sup>/h를 오토플레이브 내의 가스공간으로부터 회수하였다.

액체로 오토클레이브의 75%를 충전하였을 때, 침지관을 통한 생성물의 회수를 개시하였다. 생성물은 3개의 소결 금속 필터 카트리지가 이미 삽입되어 있는 약 20 l 용량의 여과 용기를 통과시켰다.

촉매가 풍부한 반응 혼합물 약 50 l/h를 여과 용기로부터 반응기로 펌프를 사용하여 반송시켰고, 필터 카트리지를 통과하는 반응 혼합물의 압력은 반응기에 있는 레벨에 의해 조절되는 조절 밸브를 통하여, 환류 콘덴서를 갖는 감압 콘테이너 중 3 bar로 감압시켰다. 감압 가스는 배기 가스로서 방출되었다.

반응 혼합물을 감압 콘테이너로부터 5개의 기포판을 갖는 제1 중류 컬럼으로 연속적으로 유동시켰고, 여기서 중류 컬럼은 길이가 약 2.5 m이고 직경은 약 200 mm이었다. 컬럼은 주변 압력에서 작동시켰고, 기저부는 플리그-인 증발기 및 6 bar 스텁을 사용하여 135°C로 가열시켰다. 컬럼의 헤드에서, TDA를 약 25 ppm 함유하는 물을 환류비(환류/수거량) = 3으로 제거하였다. 컬럼의 기저부로부터의 생성물은 물을 약 7 중량% 함유하는 TDA와 물의 중간 혼합물이었고, 응고점이 약 65°C였다. 이는 TDA의 상이한 이성질체, 즉 2,3-, 2,4-, 3,4- 및 2,6-이성질체 뿐만 아니라 고분자량의 부산물을 함유하였다. TDA와 물의 상기 중간 혼합물은 약 70°C에서 4주 동안 저장한 후에 고체가 석출되지 않았다. 따라서, TDA와 물의 상기 중간 혼합물은 70°C에서 배에 산적하여 운반하는데 적합하였다.

## 실시예 2

### 본 발명에 따른 TDA와 물의 주간 혼합물로부터의 톨루일렌 디이소시아네이트의 제조

상부 100 mbar의 진공하 및 10개의 기포판을 갖는 제2 중류 컬럼 중의 오수 모임통 중 205°C에서 TDA와 물의 중간 혼합물(즉, 상기 실시예 1b에 기재된 제1 중류 컬럼으로부터의 생성물)로부터 잔류수를 제거하였다. 제2 중류 컬럼은 길이가 약 4.5 m이고, 직경이 약 300 mm였다. 컬럼의 기저부를 30 bar 스텁을 사용하여 가열하였다. 이 중류에 의해 본질적으로 무수 TDA(물 약 400 ppm 함유)를 컬럼의 기저부에서 수득하였고, (환류/수거량) = 4일 때 (TDA를 약 100 ppm 함유하는) 물이 컬럼의 헤드에서 생성되었다.

제2 중류 단계를 통한 본 발명에 따른 방법의 개략적인 다이아그램이 도 2에 도시되어 있다. 도 2에서

A는 DNT 공급을 나타내고,

B는 수소 공급을 나타내고,

C는 배기 가스를 나타내고,

D는 열 제거를 나타내고,

E는 DNT의 TDA로의 촉매 전환(185°C, 25–30 bar, 촉매 2–3 중량%)을 나타내고,

F는 촉매 분리를 나타내고,

G는 130°C, 3 bar로의 감압을 나타내고,

H는 컬럼 1로의 공급을 나타내고,

I는 물 회수(TDA 함량 : 25 ppm)를 나타내고,

J는 (본 발명에 따른) TDA와 물의 중간 혼합물의 회수를 나타내고,

K는 80°C에서의 (본 발명에 따른) TDA와 물의 중간 혼합물의 일시적인 저장 및(또는) 이송을 나타내고,

L은 컬럼 2로부터의 TDA의 회수(함수량 : 400 ppm)를 나타내고,

M은 컬럼 2로부터의 물의 회수(TDA 함량 : 10 ppm)를 나타낸다.

1)은 제1 종류 컬럼을 나타내고, 여기서 5는 컬럼 1 중 기포판의 수를 나타내고,

2)는 제2 종류 컬럼을 나타내고, 여기서 10은 컬럼 2 중 기포판의 수를 나타낸다.

이어서, 무수 TDA를 포스젠과 반응시켜 TDI를 수득하였다. 이 단계는 본질적으로 30 bar 스텀으로 가열시킨 2개의 교반 탱크로 이루어진 연속적으로 작동하는 장치에서 수행하였고, 이 교반 탱크는 각각  $2\text{ m}^3$ 의 용량을 가지며 2개의 종류 컬럼을 갖는다.

오르토디클로로벤젠(ODB) 중 50% 농도의 용액 형태인 포스젠 800 kg/h를 첫번째 2개의 교반 탱크로 공급하고, 1.9 bar의 압력에서 90°C로 가열하였다. 탈기측에서 제1 탱크와 연결되고 약 135°C의 온도로 유지되는 제2 교반 탱크로 범람액을 유동시켰다.

45°C에서 120 kg/h로 TDA 용액 탱크로부터 펌프를 통하여 회수하고 ODB 중 5% 농도의 용액 형태인 TDA를 제1 교반 탱크로 도입되는 포스젠 용액과 혼합하였다. 오픈 임펠러가 달린 원심분리 펌프를 사용하여 2개의 용액을 강력하게 혼합하였다. 제2 교반 탱크를 통과한 후, 반응 혼합물을 30 bar 스텀으로 작동시킨 열 교환기 중에서 190°C로 가열하였다.

교반 탱크 및 열 교환기로부터 방출된 증기를 직경이 약 500 mm이고 길이가 약 4 m이며 10개의 기포판을 갖는 세척 컬럼을 통과시켰다. 컬럼의 헤드에서 60°C 하에 ODB로 냉각시킨 콘덴서를 환류 매질로서 컬럼에 첨가시킨 반응 혼합물 약간으로 응축시켰다. 컬럼으로부터의 배출된 물질을 액체 높이보다 아래에 있는 제1 교반 탱크로 반송시켰다. 컬럼으로부터 배출되는 증기는 생성된 염화수소로부터 사용된 과량의 포스젠을 분리하기 위하여 회수 장치로 통과시켰다.

(상기한) 열 교환기로부터 배출되는 반응 혼합물을 190°C에서 직경이 약 450 mm이고, 길이가 약 6 m이며 약 4 m 높이로 충전시킨 용매 컬럼의 기저부에 도입하였다. 용매 컬럼의 기저부를 플러그-인 증발기를 사용하여 30 bar 스텀에 의해 약 185°C로 가열시켰고, 컬럼 헤드의 압력은 330 mbar였다. 환류비 R:E = 2는 냉각수로 작동시킨 콘덴서를 사용하여 달성하였다. TDI를 함유하지 않는 ODB 회수물을 다시 사용하여 (제1 탱크로 유입되는 상기한 바와 같은) TDA 용액 및 포스젠 용액을 제조하였다.

용매 컬럼의 기저부로부터 회수되는 TDI를 30 bar 스텀으로 가열하여 100 mbar의 압력으로 유지시킨 하류 박충 증발기 (TLE) 중 약 10%의 ODB로 가열시키고, ODB를 완전히 제거하였다. TLE 종류액을 냉각수를 사용하여 콘덴서 중에서 응축시키고, 용매 컬럼으로 반송시켰다.

TLE 기저부로부터의 배출물을 30 bar 스텀으로 가열하고 10 mbar의 압력으로 유지시킨 제2 박충 증발기에서 약 90%의 헤드 생성물 및 약 10%의 하충부 생성물로 분리하였다. 하충부 생성물을 2 m 부피를 갖는 종류 보일러에 수집하고, 절성 용융물이 형성될 때까지 220°C / 5 mbar에서 30 bar 스텀을 사용하여 배치식으로 증발시켰다. 이 절성 용융물을 뜨거울 때 제거하여, 보드지 통에서 고상화시키고, 폐기물 소각 과정에 의해 처분하였다. 포스겐화 반응 도중 형성된 고용 점 부산물 이외에, TDA 공급물로부터의 고분자량 부산물이 함유되었다.

보일러 종류로부터의 종류액을 제2 TLE로부터의 종류액과 함께 TDI 컬럼으로 공급하였다.

TDI 컬럼은 총 높이가 약 5 m이고, 직경이 250 mm이며 약 3.5 m의 높이로 충전되었다. 컬럼의 헤드에는 총 환류를 제공하는 콘덴서가 존재하였다. TDI 컬럼으로부터 회수된 생성물을 회수 평판에 의해 내부 충전의 헤드 약 400 mm 미만에서 일어났다. 환류비 R:E는 15였다. 컬럼 헤드의 압력은 15 mbar였다.

TDI 컬럼의 기저부는 약 100 l의 부피를 가지며, 플러그-인 증발기에 의해 30 bar 스텀으로 가열하여 온도가 163°C였다. 기저부 부분의 함량은 6시간의 규칙적인 간격으로 약 30 l씩 감소하였고, 회수된 생성물은 상기한 제2 TLE로 첨가하여 반송시켰다.

TDI 컬럼으로부터 회수된 TDI 생성물은 다음의 분석 특성을 가졌다.

79.4% 2,4-이성질체

20.6% 2,6-이성질체

0.005% 가수분해가능한 염소

0.005% 미만 ODB

따라서, 이 실시예의 TDI 생성물은 시판 TDI의 품질에 상응하였다.

톨루엔으로부터 톨루일렌 디이소시아네이트를 제조하는 전체 단계에 걸친 수율은 약 85%였다.

본 발명을 예시의 목적상 상기에 상세하게 설명하였지만, 이러한 상세함은 단지 예시의 목적을 위함이며 특히 청구의 범위에 의해 제한될 수 있는 바와 같은 본 발명의 정신 및 영역을 벗어남이 없이 당업계의 숙련가에 의해 많은 변형이 이루어질 수 있음을 이해될 것이다.

## 발명의 효과

본 발명에 따른 물 함량이 1 내지 40%, 바람직하게는 2 내지 10%인 TDA와 물의 특정 혼합물을 명백하게 낮아진 응고점을 가지므로, 실질적으로 다루기가 더 쉽고, 순수 TDA보다는 유조선 중의 산적 화물으로서 장거리 이송이 보다 저렴하다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

- 1) 톨루엔을 질산과 반응시켜 디니트로톨루엔을 수득하는 단계,
  - 2) 상기 디니트로톨루엔을 수소첨가 반응시켜 톨루일렌 디아민과 반응수의 조 용액을 형성하는 단계,
  - 3) 상기 톨루일렌 디아민과 반응수의 조 용액을 중류시켜 톨루일렌 디아민과 물의 중간 혼합물을 형성하고, 여기서 중류를 상기 중간 혼합물의 물 함량이 약 1 내지 40 중량%가 되는 시점에서 중단시키는 단계,
  - 4) 상기 톨루일렌 디아민과 물의 중간 혼합물을 제1 생산 설비로부터 제2 생산 설비로 이송시키는 단계, 이후
  - 5) 상기 톨루일렌 디아민과 물의 중간 혼합물을 제2 생산 설비에서 완전히 중류시켜 무수 톨루일렌 디아민을 수득하는 단계, 및
  - 6) 상기 무수 톨루일렌 디아민을 포스겐화 반응시켜 톨루일렌 디이소시아네이트를 수득하는 단계
- 를 포함하는 톨루일렌 디이소시아네이트의 제조 방법.

### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 디니트로톨루엔의 수소첨가 반응을 용매 또는 희석제의 존재하에 수행한 후, 상기 용매 또는 희석제를 상기 톨루일렌 디아민의 조 용액으로부터 부분적으로 또는 완전히 제거하고, 상기 톨루일렌 디아민과 반응수의 조 용액을 중류시켜 상기 톨루일렌 디아민과 물의 중간 혼합물을 수득하는 것인 방법.

### 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 톨루일렌 디아민과 반응수의 조 용액을 중류시켜 상기 톨루일렌 디아민과 물의 중간 혼합물을 수득하는 단계를 상기 중간 혼합물의 물 함량이 약 2 내지 10 중량%가 되는 시점에서 중단시키는 것인 방법.

### 청구항 4.

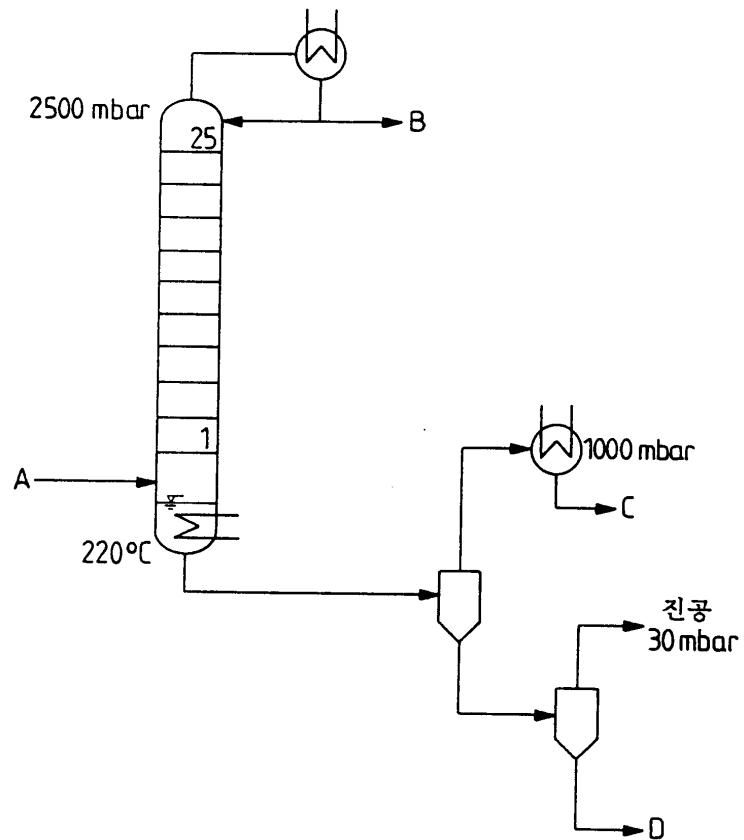
제1항에 있어서, 상기 톨루일렌 디아민이 2,4-이성질체, 2,6-이성질체 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 방법.

### 청구항 5.

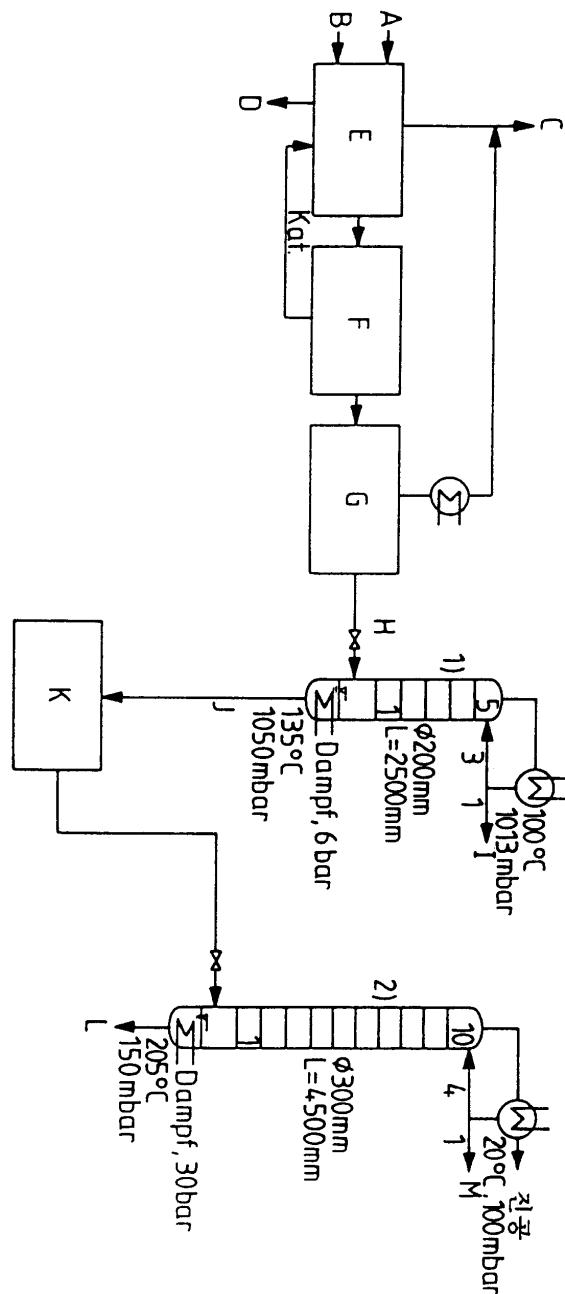
제4항에 있어서, 상기 톨루일렌 디아민이 2,4-이성질체, 2,6-이성질체 또는 이들의 혼합물을 2,3-이성질체, 3,4-이성질체 또는 이들의 혼합물과 함께 포함하는 것인 방법.

## 도면

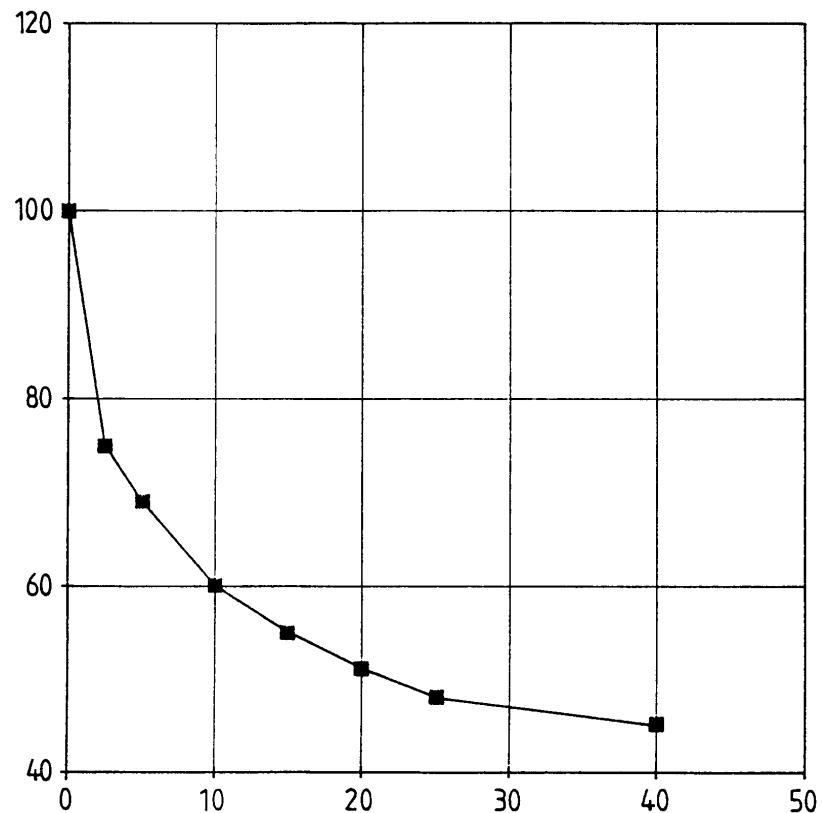
도면1



## 도면2



도면3



도면4

