

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
19. Januar 2017 (19.01.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/009311 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 263/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/066474

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juli 2016 (12.07.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15176964.3 16. Juli 2015 (16.07.2015) EP

(71) Anmelder: **COVESTRO DEUTSCHLAND AG**
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen
(DE).

(72) Erfinder: **STEFFENS, Friedhelm**; Espenweg 12, 51373
Leverkusen (DE). **MAHR, Bastian**; Im Waldwinkel 108,
51467 Bergisch Gladbach (DE).

(74) **Anwalt: LEVPAT**; Covestro AG, Alfred-Nobel-Str. 10,
40789 Monheim am Rhein (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2017/009311 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING ISOCYANATES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOCYANATEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing isocyanates by reacting primary amines with phosgene in a stoichiometric excess in the gas phase, wherein the excess phosgene is subsequently recovered and recirculated back into the reaction. The present invention relates in particular to a method for the feedback-controlled recirculation of the recovered phosgene, particularly when the phosgene stream that should be recovered is distributed between multiple gas-phase reactors operated in parallel.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen im stöchiometrischen Überschuss in der Gasphase, bei dem das überschüssige Phosgen anschließend zurückgewonnen und in die Umsetzung zurückgeführt wird. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur geregelten Rückführung des zurückgewonnenen Phosgens, und zwar insbesondere dann, wenn der zurückzuführende Phosgenstrom auf mehrere parallel betriebene Gasphasenreaktoren aufgeteilt wird.

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOCYANATEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen im stöchiometrischen Überschuss in der Gasphase, bei dem das überschüssige Phosgen anschließend zurückgewonnen und in die Umsetzung zurückgeführt wird. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur geregelten Rückführung des zurückgewonnenen Phosgens, und zwar insbesondere dann, wenn der zurückzuführende Phosgenstrom auf mehrere parallel betriebene Gasphasenreaktoren aufgeteilt wird.

10

Isocyanate werden in großen Mengen hergestellt und dienen hauptsächlich als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Polyurethanen. Ihre Herstellung erfolgt zumeist durch Umsetzung der entsprechenden Amine mit Phosgen, wobei Phosgen im stöchiometrischen Überschuss eingesetzt wird. Die Umsetzung der Amine mit dem Phosgen kann sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase erfolgen. Bei diesen Synthesen fällt das überschüssige Phosgen in der Regel zumindest teilweise zusammen mit dem in der Reaktion freigesetzten gasförmigen Nebenprodukt Chlorwasserstoff an, so dass es für einen wirtschaftlichen Betrieb einer Isocyanatsynthese unabdingbar ist, das überschüssige Phosgen vom Nebenprodukt Chlorwasserstoff abzutrennen und in die Reaktion zurückzuführen. Insbesondere wenn der zurückzuführende Phosgenstrom dabei auf mehrere Reaktoren aufgeteilt wird, stellt die Sicherstellung des vorgesehenen Phosgenstroms zu jedem einzelnen Reaktor insbesondere unter instationären Betriebszuständen eine besondere technische Herausforderung dar, so dass der Sicherstellung eines ausreichenden und stabilen Drucks in der Phosgenerzeugung eine wesentliche Bedeutung zukommt.

25 Es sind aus dem Stand der Technik verschiedene Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen in der Gasphase bekannt.

GB 737 442 beschreibt ein Verfahren zur Rückgewinnung von flüssigem Phosgen aus Chlorwasserstoff und Phosgen enthaltenden Gasmischungen, bei dem das Gasgemisch aufwärts durch einen auf -40 bis -60°C gekühlten Kühler strömt, wobei das Phosgen kondensiert und in einen Vorratstank abläuft. Diese Schrift erwähnt, dass das zurückgewonnene flüssige Phosgen auf Grund seines geringen Gehalts an Chlorwasserstoff von weniger als 0,7 Gew.-% ohne weitere Aufreinigung in Reaktionen mit Aminen eingesetzt werden kann. Sie macht jedoch keine Angaben dazu, wie das zurückgewonnene flüssige Phosgen auf wirtschaftlich vorteilhafte Weise in einer Gasphasenreaktion verwendet werden kann. Darüber hinaus ist nachteilig an dem

35

offenbarten Verfahren, dass das den Kühler verlassende Chlorwasserstoff-Gas noch nennenswerte Mengen an Phosgen enthält, die somit für die Phosgenierreaktion verloren sind. Weiterhin nachteilig ist, dass die Kondensation auf sehr niedrigem und damit energetisch aufwendigem Temperaturniveau durchgeführt wird.

5 US 2 764 607 beschreibt ein Verfahren zur Rückgewinnung von Phosgen aus einer Gasmischung mit Chlorwasserstoff aus der Produktion von Chloroformaten. Dazu wird das den Kondensator, der auf den Reaktionskessel montiert ist, verlassende Phosgen-Chlorwasserstoff-Gasgemisch zunächst in Kontakt mit kaltem Lösemittel gebracht, wobei bevorzugt das Phosgen in dem Lösemittel absorbiert wird. Anschließend wird das absorbierte Phosgen zusammen mit
10 dem partiell mit absorbierten Chlorwasserstoff kontinuierlich einer Destillationskolonne wieder von dem Lösemittel getrennt. Dazu wird der Zulauf zwischen Abtriebs- und Verstärkerteil zugeführt und mit Hilfe eines Kopfkondensators ein Rücklauf auf die Destillationskolonne erzeugt, der das am Kopf entnommene Gasgemisch vollständig von Lösungsmittel befreit. Aus dem erhaltenen Gasstrom wird das Phosgen vollständig verflüssigt und einem Lagerbehälter
15 zugeführt. Nachteilig an dem offenbarten Verfahren ist der hohe Bedarf an Kühlleistung auf niedrigem Temperaturniveau.

Ein alternatives Verfahren zur Auftrennung von gasförmigen Gemischen aus Chlorwasserstoff und Phosgen beschreibt DE 102 600 84. Die Schrift offenbart ein Verfahren, bei dem das Phosgen unter erhöhtem Druck kondensiert und die kondensierte Phase in einem
20 anschließenden Verfahrensschritt zur Entfernung des Chlorwasserstoffes gestrippt wird. Die Strippung ist notwendig, da sich aufgrund des erhöhten Druckes nennenswerte Mengen Chlorwasserstoff in dem Kondensat lösen und diese sich nach Lehre der Schrift in Phosgenierreaktionen nachteilig auswirken. Nachteilig an dem offenbarten Verfahren ist, dass aufgrund des herrschenden Kondensationsdruckes ein weiterer Verfahrensschritt zum
25 Abtrennung des gelösten Chlorwasserstoffs notwendig ist. Das Dokument liefert keine Anleitung zur Rückgewinnung von gasförmigem Phosgen. Die Schrift beschreibt, dass die Chlorwasserstoff- Phosgen-Trennung unter hohem Druck durchgeführt werden kann, dieses jedoch das Sicherheitsrisiko erhöht. Zudem ist die Erzeugung von hohem Druck energetisch aufwendig. Als Alternative wird die Trennung bei sehr niedrigen Temperaturen beschrieben, die
30 jedoch ebenfalls energetisch aufwendig ist und zudem zu hohen Gehalten an Chlorwasserstoff in der flüssigen, Phosgen enthaltenden Phase führt.

In US 3 544 611 wird ein Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten beschrieben. Die flüssige Reaktionslösung wird in den mittleren Teil einer Destillationskolonne gespeist, um Chlorwasserstoff über Kopf und Phosgen und Isocyanat im Sumpf zu entnehmen. Der
35 Sumpfstrom wird einer weiteren Destillationskolonne zugeführt, um das Isocyanat und Phosgen voneinander zu trennen und Phosgen in die Reaktion zurückzuführen. Nachteilig an dem

beschriebenen Verfahren ist der hohe Druck von 10-50 bar, bei dem die Destillation betrieben werden muss, um die Gemische bei ökonomisch vorteilhaften Kühlmitteltemperaturen destillativ trennen zu können.

Die vorgenannten Druckschriften offenbaren keine konkrete Anweisung zum technischen Handeln, wie überschüssiges Phosgen auf möglichst wirtschaftliche Weise zurückgewonnen und in die Phosgenierungsreaktion zurückgeführt werden kann. Hierdurch verlieren die Verfahren an ökonomischer Attraktivität.

WO 2007/014 936 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Diisocyanaten durch Umsetzung von Diaminen mit stöchiometrisch überschüssigem Phosgen in der Gasphase, wobei das überschüssige Phosgen zumindest teilweise wieder in die Reaktion geführt wird und wobei der Phosgenstrom zum Reaktor vor der Vermischung mit dem Amin weniger als 15 Gew.-% Chlorwasserstoff enthält. Damit soll nach der Lehre dieser Schrift die Standzeit der Reaktoren verbessert werden, da Ausfällungen von Aminhydrochloriden verringert werden sollen. Nachteilig an solch hohen Gehalten an inertem Chlorwasserstoff Gas in dem Phosgengas ist, dass dieses über vergrößerte Kreislaufströme zu einer Erhöhung der Betriebskosten sowie zu großen Apparaten und damit zu hohen Anlagenbaukosten führt. Als Ausführungsform wird beschrieben, dass das überschüssige Phosgen und der entstandene Chlorwasserstoff zunächst von dem im wesentlichen gasförmigen Reaktionsgemisch abgetrennt wird, dann das überschüssige Phosgen zumindest teilweise wieder in die Reaktion zurückgeführt wird, wobei aus diesem rückgeführten Phosgen Chlorwasserstoff so abgetrennt wird, dass der Phosgenstrom vor der Vermischung mit dem Aminstrom weniger als 15 Gew.-% Chlorwasserstoff enthält. Über den Gehalt an Lösungsmittel im zurückgeführten Phosgenstrom werden keine Angaben gemacht. Die Schrift lehrt, dass die Trennung bevorzugt über eine Kombination von einer Destillation und einer Wäsche durchgeführt wird. Dabei wird das Phosgen aus dem Chlorwasserstoff-haltigen Strom mit einem Waschmittel ausgewaschen. Die Abtrennung des Phosgens und des Chlorwasserstoffes aus diesem beladenen Waschmedium erfolgt bevorzugt destillativ. Die Wäsche und die Destillation können nach Beschreibung bei Drücken von 1 bis 10 bar absolut betrieben werden. Weitere Erläuterungen zur Trennung von Phosgen aus dem beladenen Waschmittel offenbart die Schrift nicht.

Nach der Lehre von **WO 2008/086 922** darf in einer Gasphasenphosgenierungsreaktion das Phosgen vor der Vermischung mit dem Amin nicht mehr als 1000 Gew.-ppm Chlor enthalten, da sonst aufgrund der hohen Temperaturen die Gefahr von Werkstoffversprödungen eintreten würde. Nach dieser Lehre bildet sich aufgrund der Spaltung von Phosgen bei hohen Temperaturen stets eine gewisse Menge Chlor, so dass eine Abtrennung dieses Chlors notwendig ist. Dazu offenbart die Schrift eine Ausführung, in der das Phosgen, Chlorwasserstoff und Chlor enthaltende Gasgemisch zunächst einer partiellen Kondensation (S.

18, Z.30) und Wäsche (S. 19, Z.18) unterworfen wird. Dabei wird eine flüssige Phase enthaltend Phosgen, Waschmedium, Chlorwasserstoff und Chlor erhalten. Diese wird dann in einer ersten Rektifikation (genannt c)) von den Leichtsiedern Chlor und Chlorwasserstoff befreit. In einem daran anschließenden Schritt werden in einer zweiten Rektifikation (genannt e)) (S. 20, Z. 26 bis S. 21 Z. 11) Phosgen und Waschmedium voneinander getrennt. Die Schrift offenbart zwei Ausführungsformen der zweiten Rektifikationskolonne: In der ersten verfügt die Rektifikationskolonne nur über einen Abtriebsteil, so dass das Kopfprodukt ohne Reinigung über trennwirksame Einbauten am Kopf abgezogen wird. Die Charakterisierung der Zusammensetzung des Sumpfproduktes ist nicht eindeutig; es wird in die Phosgenierreaktion zurückgeführt. Über die weitere Verwendung des Leichtsiederstroms eL wird keine Angabe gemacht.

In der bevorzugten zweiten Ausführungsform weist die zweite Rektifikation zusätzlich einen Verstärkerteil auf, der es bei entsprechendem Rücklaufverhältnis ermöglicht, dass der Kopfstrom im Wesentlichen aus reinem Phosgen besteht, das ohne weitere Aufreinigung in der Phosgenierung eingesetzt werden kann. Der Sumpfstrom besteht in dieser Ausführungsform mit Verstärkerteil im Wesentlichen aus reiner Waschflüssigkeit.

WO 2009/037 179 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten in der Gasphase, wobei das frisch erzeugte Phosgen ohne vorherige Kondensation der Gasphasenreaktion zugeführt wird. Indem auf die Apparate und Energie zur Phosgenkondensation, Flüssigphosgen-Zwischenlagerung und Phosgen-Verdampfung verzichtet werden kann, wird der Phosgen-Hold-up der Anlage verringert und die Energie zum Verdampfen des Phosgens eingespart (S. 5 Z. 32-42). Nachteilig an diesem Verfahren ist die fehlende Möglichkeit, im Frischphosgen enthaltene Begleitkomponenten abzutrennen, die ansonsten den aus dem Verfahren abgeführten Chlorwasserstoff-Strom verunreinigen.

Weiterhin beschreibt diese Schrift das Verfahren zur Abtrennung von Phosgen aus einem Gasgemisch mit Chlorwasserstoff und zur Rückführung des abgetrennten Phosgens zur Gasphasenphosgenierung durch eine kombinierte Wäsche und mehrstufige Destillation. .

Die Schrift führt dazu aus, dass zunächst in einem ersten Schritt durch Wäsche des Phosgen-Chlorwasserstoff-Gasgemisches mit einer Waschflüssigkeit eine mit Phosgen und Chlorwasserstoff beladene Waschflüssigkeit erhalten wird. Daran schließt sich ein erster Destillationsschritt an, in dem der Chlorwasserstoff weitestgehend aus der Phosgen-haltigen Waschlösung entfernt und wieder in den vorgelagerten Waschschrift zurückgeführt wird, gefolgt von einem zweiten Destillationsschritt, in dem die zuvor erhaltene Waschlösung in gasförmiges Phosgen und weitestgehend phosgenfreie Waschflüssigkeit aufgetrennt wird. Das gasförmige Phosgen wird in die Gasphasenphosgenierung geleitet, während die

Waschflüssigkeit erneut zur Wäsche des Phosgen-Chlorwasserstoff-Gasgemisches verwendet wird. Die Schrift offenbart nicht, wie die Phosgen-Waschflüssigkeit-Trennung apparativ ausgestaltet ist oder welche Reinheit des zurückgeführten Phosgenstroms erreicht werden.

Nach allgemeiner Lehre dieser Schrift ist folglich ein zweistufiges Destillationsverfahren, um
5 gasförmiges Phosgen aus einem mit Phosgen beladenen Waschmedium für die Rückführung in die Phosgenierreaktion zurückzugewinnen, das Verfahren der Wahl. Der Wegfall der Frischphosgen-Kondensation und -bevorratung ist die einzige konkrete Maßnahme, die die Schrift zum Erzielen eines geringeren Phosgen-Hold-ups nennt. Obwohl als bevorzugte Ausführungsform eine aus zwei Destillationsschritten bestehende Prozessführung (und damit
10 der Einsatz von Trennapparaten mit signifikantem Phosgen-Hold-up) vorgeschlagen werden, werden keine Detail-Angaben zur apparativen Ausgestaltung der zwei Destillationsschritte gemacht, insbesondere nicht zu einer den Phosgen-Hold-up minimierenden apparativen Ausgestaltung.

WO 2011/003 532 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung
15 von primären Aminen mit Phosgen im stöchiometrischen Überschuss in der Gasphase, bei dem das überschüssige Phosgen anschließend zurückgewonnen und in die Umsetzung zurückgeführt wird. Die Rückgewinnung von Phosgen aus dem Phosgen und Chlorwasserstoff enthaltenden Gasgemisch erfolgt zweistufig. Im ersten Schritt (Chlorwasserstoff-Phosgen-Trennung) wird das Chlorwasserstoff und Phosgen enthaltende Gasgemisch, das den Reaktor verlässt, in einen
20 gasförmigen im wesentlichen Chlorwasserstoff enthaltenden Strom und einen flüssigen, Phosgen enthaltenden Strom aufgetrennt, und in einem zweiten Schritt (Phosgengaserzeugung) der zuvor erhaltende flüssige Strom in einen gasförmigen, Phosgen enthaltenden Strom überführt, wobei der Druck im ersten Verfahrensschritt geringer ist als der Druck im zweiten Verfahrensschritt. Das Verfahren ist vorteilhaft, da es die Rückgewinnung von Phosgen aus der
25 flüssigen, phosgenhaltigen Waschmittellösung in nur einem Schritt (Phosgengaserzeugung) ermöglicht. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Phosgengaserzeugung in einer Destillationskolonne mit 2 – 45 theoretischen Trennstufen. Die Kolonne kann einen Abtriebsteil und / oder Verstärkerteil enthalten, bevorzugt enthält die Kolonne sowohl einen Abtriebs- als auch einen Verstärkerteil, mit bevorzugter Zufuhr des Eingangstroms zwischen Abtriebs- und
30 Verstärkerteil. Die Kolonne wird bevorzugt bei einer Sumpftemperatur von 140 – 220°C betrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Kolonne mit einem Kopfkondensator versehen. Der Kopfkondensator wird bevorzugt bei einer Kühlmittleintrittstemperatur von –25 bis 0 °C
35 betrieben. Das durch den Kopfkondensator erzeugte Kondensat kann ganz oder teilweise auf die Kolonne zurückgeführt und / oder entnommen werden, bevorzugt wird das Kondensat vollständig auf die Kolonne zurückgeführt.

Nachteilig an der bevorzugten Ausführungsform ist die große Dimension der Kolonne zur Phosgengaserzeugung, sowie der teure Einsatz von Kälte zur Erzeugung eines Rücklaufstroms.

In einer alternativen Ausführungsform wird die Phosgengaserzeugung so durchgeführt, dass der Phosgen enthaltende flüssige Strom aus der Chlorwasserstoff-Phosgen-Trennung durch partielle
5 Verdampfung in einen Phosgen und ggf. Inerte enthaltenden gasförmigen Strom und in einen flüssigen Strom aufgetrennt wird. Dazu wird der aus der Chlorwasserstoff-Phosgen-Trennung erhaltene flüssige Strom in einen Verdampfer geführt, dessen Sumpftemperatur bevorzugt 100 – 220°C beträgt. Diese Ausführungsform reduziert im Vergleich zur vorgenannten bevorzugten Ausführungsform die Apparate- und Kälteenergiekosten, sowie den flüssigen Phosgen-Hold-up,
10 ermöglicht jedoch nur geringe Reinheiten des erzeugten gasförmigen Phosgenstroms sowie des aus dem Verdampfersumpf flüssig ausgeschleusten, vorwiegend Waschmittel enthaltenden Stroms.

Darüber hinaus lehrt die Schrift, dass zur Optimierung des Energieverbrauchs der Phosgen enthaltende flüssige Strom aus der Chlorwasserstoff-Phosgen-Trennung bevorzugt indirekt in
15 die Phosgengaserzeugung geleitet wird, d. h. durch Wärmeaustausch mit anderen Prozessströmen um insbesondere bevorzugt 5 - 175°C erwärmt der Phosgengaserzeugung zugeführt wird.

Gemäß Beispiel 5 in WO 2011/003 532 ist die Phosgengaserzeugung in Form einer Strippkolonne, also ohne Verstärkungsteil, ausgeführt. (Als *Verstärkungsteil* bezeichnet man in
20 der Destillationstechnik den durch Einbauten trennwirksamen Teil oberhalb des Zulaufs einer Destillationskolonne. Der Verstärkungsteil erhöht die Reinheit des Kopfproduktes. Bei einer Strippkolonne wird der zu destillierende Strom am Kopf der Destillationskolonne aufgegeben, sodass eine Strippkolonne nicht über einen Verstärkungsteil verfügt.) Die aus der Chlorwasserstoff-Phosgen-Trennung erhaltene Phosgenlösung wird mit einer Temperatur unterhalb von 10 °C direkt, also ohne Vorverdampfung, auf den Kopf der Strippkolonne
25 gepumpt. Am Kopf der Strippkolonne wird gasförmiges Phosgen entnommen, das ca. 0,2 Gew% Lösemittel enthält. Nachteilig an dieser Ausführungsform ist jedoch, dass aufgrund der niedrigen Kopftemperatur der Desorptionskolonne keine energiesparende Wärmeintegration durch Vorwärmung und partielle Vorverdampfung realisiert werden kann. Des Weiteren kann
30 die Phosgenlösung aufgrund von variierten Prozessparametern (u. a. Phosgenüberschuss in der Reaktion, Reaktoraustrittstemperatur, Lösungsmittelmenge zur Quenche, Lösungsmittelmenge zur Phosgenabsorption) und aufgrund von Prozessschwankungen unterschiedliche Zusammensetzungen und Temperatur aufweisen. Dies führt bei direkter Aufgabe auf den Kopf der Strippkolonne unweigerlich zu einer geänderten und ggf. schwankenden Zusammensetzung
35 und Temperatur des Phosgenrückführstroms zur Reaktion, da ein stabilisierend wirkender, regelbarer Kopfkondensator in dieser Ausführungsform nicht zur Verfügung steht.

Schwankende Bedingungen des Phosgenrückführstroms können zu geringerer Energieeffizienz, verringerter Reaktionsausbeute, erhöhtem Betriebsaufwand und reduzierter Verfügbarkeit führen.

In WO 2011/003 532 wird die Möglichkeit erwähnt, dass Chlorwasserstoff-Phosgen-
5 Gasgemische aus mehreren Reaktionsstraßen in einer einzigen Chlorwasserstoff-Phosgen-Trennung behandelt werden. Es wird jedoch nicht offenbart, wie der für den parallelen Betrieb mehrerer Reaktoren essentielle, ausreichend stabile Kolonnendruck auch bei schnellen Betriebspunktänderungen gewährleistet werden kann. Da Gasphasenreaktoren einen engen günstigen Lastbereich aufweisen, ist die schnelle Betriebspunktänderung z.B. beim An- und
10 Abfahren einzelner Reaktoren vorteilhaft.

Aus dem Stand der Technik sind also eine Reihe von Verfahrensweisen bekannt, wie Gemische aus Chlorwasserstoff und Phosgen sowie ggf. Lösungsmittel aufgetrennt werden können, um eine Rückführung des Phosgens in die Reaktion zu ermöglichen. Der Stand der Technik befasst
15 sich jedoch nicht eingehend mit der Problematik, die Phosgenrückführung auch unter erschwerten Bedingungen regelungstechnisch beherrschbar zu machen. Solche erschwerten Bedingungen können beispielsweise unerwartete Prozessschwankungen beispielsweise ausgelöst durch Schwankungen oder kurzfristige Unterbrechungen in einzelnen Teilanlagen, z. B. der Frischphosgenerzeugung, sein. Aber auch geplante Änderungen am Prozess können zu
20 regelungstechnischen Herausforderungen werden. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn eine Gasphasenphosgenierung in mehreren parallel geschalteten Reaktoren, *deren gasförmige Reaktionsprodukte in einem gemeinsamen Aufarbeitungsteil aufgearbeitet werden, durchgeführt werden soll.*

Der parallele Betrieb mehrerer gleichgestalteter Fertigungseinrichtungen ist der
25 großindustriellen Produktion chemischer Produkte nichts Ungewöhnliches. Die Aufteilung einer angestrebten Gesamtproduktionskapazität auf mehrere parallel betriebene Fertigungseinrichtungen (Produktionsstrecken oder -straßen) ist u. a. dann empfehlenswert, wenn

- Die Apparatebauweise eine kleinere maximale Produktionskapazität erlaubt als die
30 gewünschte Gesamtkapazität der Produktionsanlage (vgl. „Rules of Thumb for Chemical Engineers, 4th Ed., 2005, S. 242, Kapitel „*Process Evaluation - What Size should a plant be?*“)
- Teilprozesse oder Apparate z. B. wegen Verschmutzungsneigung zu Reinigungszwecken gelegentlich abgeschaltet werden müssen, ohne dass dazu die
35 gesamte Produktion abgeschaltet werden soll (Ullmann's Encyclopedia of Industrial

Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2012, Kapitel „*Chemical Plant Design and Construction*“, Band 8, S. 267)

- Teilprozesse oder Apparate ein höheres Ausfallrisiko aufweisen, als es für die Gesamtanlage in Kauf genommen werden soll (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2012, Kapitel „*Chemical Plant Design and Construction*“, Band 8, S. 273)
- Teilprozesse oder Apparate einen eingeschränkteren möglichen Lastbereich aufweisen, als er für die Gesamtanlage ermöglicht werden soll

10 EP-A-570 799 beschreibt, dass Gasphasenreaktoren für die Phosgenierung von Aminen nur einen engen günstigen Lastbereich aufweisen, und dass Feststoffbildung in den Reaktoren auftreten kann, die Produktionsunterbrechungen zu Reinigungszwecken notwendig machen kann. U. a. aus diesen Gründen kann die Installation von mehreren parallel betreibbaren Reaktionsstrecken zur Phosgenierung vorteilhaft sein. Zur Reduzierung der Apparatekosten
15 kann es dagegen vorteilhaft sein, vor- und/oder nachgeschaltete Prozessschritte (z. B. Phosgenerzeugung, Aminverdampfung, Chlorwasserstoff-Phosgen-Trennung) trotzdem für alle Reaktionsstrecken gemeinsam auszugestalten.

EP-A-2 196 455 beschreibt u. a. eine Ausführungsform eines Herstellverfahrens für Isocyanate, bei der das Rohprodukt zweier Reaktionsstrecken einer gemeinsamen Reaktionsabbruchszone
20 (Quenche) zugeführt wird.

Wird eine gemeinsame Phosgengaserzeugung betrieben, die den zurückgewonnenen Phosgenstrom gasförmig auf mehrere Reaktionsstrecken zurückführt, sind die Phosgengaserzeugung und die Reaktoren über einen Gasraum miteinander verbunden, so dass sich eine Änderung im Prozessdruck in einem Apparat auf die verbundenen Apparate auswirkt.
25 Dies gilt insbesondere, wenn sich keine aktiv regelbaren Druckerhöhungs- oder Druckreduzierungsselemente in der Verbindung zwischen Phosgengaserzeugung und Reaktoren befinden. Vor allem plötzliche Änderungen von Prozessparametern (z. B. Sicherheitsabschaltung oder Laständerung in einer Reaktionsstraße) führen zu unerwünschten Instabilitäten in der Gesamtanlage, ggf. bis hin zur Notwendigkeit, die Gesamtanlage außer
30 Betrieb nehmen zu müssen. Ein wesentlicher Parameter für den störungsfreien und stabilen Betrieb der Reaktion ist die Sicherstellung eines konstanten Phosgenüberschusses in der Phosgenierungsreaktion. Um einen konstanten Strom von gasförmigem Phosgen sicherzustellen, ist ein konstanter Versorgungsdruck der Phosgengas-Quelle, also z. B. einer Destillationskolonne, essentiell. Damit kommt der Druckregelung dieser Destillationskolonne
35 eine wesentliche Bedeutung für die Gesamtprozessstabilität zu.

Um die Apparatkosten zu senken und dem zunehmenden sicherheitstechnischen Wunsch Rechnung zu tragen, den Phosgen-Hold-up zu minimieren, wäre es vorteilhaft, auf den Verstärkerteil und möglichst auch auf den Kopf-Kondensator der zur Phosgengaserzeugung eingesetzten Destillationskolonne verzichten zu können. Der Wegfall des Kopf-Kondensators erschwert jedoch die Druckregelung. Darüber hinaus wird im Stand der Technik kein Verfahren offenbart, das den Wegfall des Verstärkerteils mit einer energieeffizienten Vorwärmung / Vorverdampfung des Phosgengaserzeugungs-Zulaufs vereinen würde.

Im Stand der Technik wird zwar erwähnt, dass der Gasphasenreaktion ein inerte Stoff, z. B. Lösungsmittel, zugeführt werden kann, wobei der Bereich der beschriebenen möglichen Lösungsmittelgehalte im Phosgenrückführstrom bis 10 Massen-% reicht. Jedoch wird in allen offenbarten konkreten Ausführungsbeispielen, die die Rückgewinnung und Rückführung von überschüssig eingesetztem Phosgen zurück in die Gasphasenreaktion beschreiben, offenbar *in der Praxis* trotzdem ein möglichst niedriger Lösungsmittelgehalt im Phosgenstrom angestrebt (siehe z. B. die weiter oben ausführlich diskutierte Druckschrift WO 2011/003 532: gemäß dieser werden nur wenige ppm Lösungsmittel zugelassen, um den Energieeinsatz zu minimieren; in Beispiel 5 wird eine Lösungsmittel-Konzentration von 0,2 % genannt, was der maximale *in einem konkreten Ausführungsbeispiel* offenbarte Wert ist). Dies geschieht, indem entweder die Phosgen-Lösungsmittel-Trennkolonne mit einem Verstärkerteil ausgerüstet ist und mit einem Rücklauf betrieben wird, oder indem ein niedriges Temperaturniveau am Kopf der Kolonne eingehalten wird (in WO 2011/003 532 wird eine Temperatur des Zulauf auf den Kolonnenkopf von maximal 10 °C genannt).

Im Stand der Technik wird demnach keine Anleitung gegeben, wie sich die Vorteile von

- a. einer Phosgengaserzeugung ohne Verstärkerteil (geringere Apparatkosten, geringerer Phosgen-Hold-up, geringere Kondensations-Energie-Kosten) und
- b. einer energieeffizienten Wärmeintegration zur Zulauf-Vorwärmung und/oder -verdampfung

miteinander kombinieren lassen.

Es bestand daher ein Bedarf an einem apparativ möglichst einfachen und energetisch günstigen Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten, das den Phosgen-Hold-up möglichst gering hält, ohne dadurch die Rückführung des überschüssigen Phosgens in die Reaktion insbesondere unter regelungstechnisch herausfordernden Bedingungen (wie z. B. dem Einsatz mehrerer parallel betriebener Reaktionsstrecken mit gemeinsamer Aufarbeitung) zu erschweren.

Diesem Bedarf Rechnung tragend ist ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Isocyanats durch Phosgenierung des korrespondierenden primären Amins, umfassend die Schritte:

- 5 (i) Umsetzung des primären Amins mit einem Überschuss an Phosgen in der Gasphase;
- (ii) Behandlung des in (i) erhaltenen Verfahrensprodukts mit einem Lösungsmittel bei einer Temperatur, die unterhalb der Siedetemperatur des Isocyanats und oberhalb der Zersetzungstemperatur des korrespondierenden Carbaminsäurechlorids liegt, unter Erhalt eines gasförmigen, Chlorwasserstoff sowie nicht umgesetztes Phosgen
10 enthaltenden Stroms (ii-1) und eines flüssigen, Lösungsmittel sowie Isocyanat enthaltenden Stroms (ii-2);
- (iii) Trennung des in Strom (ii-1) enthaltenen Chlorwasserstoffs und Phosgens unter Erhalt eines flüssigen Phosgen-haltigen Stroms (iii-1) und eines gasförmigen Chlorwasserstoff-haltigen Stroms (iii-2);
- 15 (iv) Partielle Verdampfung des flüssigen Phosgen-haltigen Stroms (iii-1) unter Erhalt eines zweiphasigen Verfahrensproduktes;
- (v) Aufgabe des zweiphasigen Verfahrensproduktes aus Schritt (iv) am Kopf einer Destillationskolonne, welcher ein gasförmiger Phosgen-haltiger Strom über Kopf entnommen wird;
- 20 (vi) Rückführung des gasförmigen Phosgen-haltigen Stroms aus Schritt (v) in Schritt (i) (Rezyklierung von „Rückphosgen“);
- (vii) Aufarbeitung des in Schritt (ii) erhaltenen flüssigen, Lösungsmittel sowie Isocyanat enthaltenden Stroms (ii-2) zur Gewinnung des gewünschten Isocyanats.

25 Die erfindungsgemäße Vorgehensweise, den Zulauf der Destillationskolonne aus Schritt (v) am Kopf dieser Kolonne einzurichten, d. h., auf einen Verstärkungsteil zu verzichten, führt im Vergleich zu der im Stand der Technik üblichen Ausführungsform mit Verstärkungsteil zu erhöhten Lösungsmittelgehalten im gasförmigen Phosgen-haltigen Kopfprodukt dieser Kolonne. Überraschend wurde jedoch gefunden, dass die damit zwangsläufig verbundene Erhöhung des
30 Volumenstroms (welche an und für sich nicht erstrebenswert ist), hinter den vielfältigen anderen Vorteilen des erfindungsgemäßen Verfahrens (apparative Vereinfachung, geringerer Phosgen-Hold-up, Betriebsstabilität, verbesserte Möglichkeit der Energieintegration) zurücktritt und die Vorteile insgesamt deutlich überwiegen.

- Ferner ermöglicht es die erfindungsgemäße Vorgehensweise, den flüssigen Phosgen-haltigen Strom (iii-1) in Schritt (iv) nur partiell zu verdampfen und in Schritt (v) ein zweiphasiges Verfahrensprodukt in die Destillationskolonne einzuspeisen, den in Schritt (iv) eingesetzten Vorverdampfer als Regelungseinrichtung zu verwenden, wodurch der bisher übliche
- 5 Kopfkondensator dieser Destillationskolonne, der im Stand der Technik auch Regelungsaufgaben übernimmt, prinzipiell verzichtbar wird und bevorzugt im erfindungsgemäßen Verfahren auch nicht eingesetzt wird. Über die Betriebsweise des Vorverdampfers lässt sich der Lösungsmittelgehalt im gasförmigen Phosgen-haltigen Kopfprodukt gezielt einstellen (z. B. auf 5,0 Massen-% bei einer Temperatur des zweiphasigen
- 10 Verfahrensprodukts bei Einspeisung in die Destillationskolonne von 100 °C), wie weiter unten noch näher ausgeführt wird. (Alle in dieser Schrift angegebenen Zusammensetzungen beziehen sich die Masse der jeweiligen Komponente in Bezug auf die Masse des jeweiligen Gesamtstromes, sofern nicht in den entsprechenden Passagen eine andere Definition vorgenommen wird.)
- 15 Das erfindungsgemäße Zusammenspiel von apparativer Ausgestaltung (kein Verstärkungsteil in der Destillationskolonne aus Schritt (v); in einer bevorzugten Ausführungsform Verzicht auf den Kopfkondensator) und Betriebsweise (nur partielle Verdampfung im Vorverdampfer von Schritt (iv)) ermöglicht es, den Druck in der Erzeugung gasförmigen Rückführphosgens (d. h. den Druck in der Destillationskolonne aus Schritt (v)) so stabil zu regeln, dass auch bei
- 20 plötzlichen, erheblichen Betriebspunktänderungen der Phosgenmengenstrom zu allen in Schritt (i) eingesetzten Reaktoren nur geringe Abweichungen vom Sollwert zeigt. Diese Qualität der Druckregelung lässt sich, wie weiter unten noch im Detail ausgeführt wird, in einer bevorzugten Ausführungsform dadurch erreichen, dass ein (mindestens teilweise) dampfförmiger, phosgenhaltiger Zulaufstrom zur Stufe der Erzeugung gasförmigen Rückführphosgens als
- 25 Stellgröße der Druckregelung verwendet wird.

Nachstehend werden verschiedene Ausführungsformen der Erfindung näher beschrieben. Dabei sind alle Ausführungsformen beliebig miteinander kombinierbar, sofern sich für den Fachmann aus dem Kontext nicht das Gegenteil ergibt.

30

Schritt (i) der Erfindung, die eigentliche Gasphasenphosgenierung, kann grundsätzlich nach einem aus dem Stand der Technik beschriebenen Verfahren durchgeführt werden, wie sie beispielsweise in EP-A-570 799 und WO-A-2007/014936 beschrieben werden.

Dabei können sowohl aliphatische als auch aromatische Mono- und Poly-Amine eingesetzt werden. Bevorzugt werden aromatische Amine eingesetzt, insbesondere bevorzugt aromatische Diamine, die ohne nennenswerte Zersetzung in die Gasphase überführt werden können.

Beispiele für bevorzugte aromatische Amine sind Toluyldiamin (TDA), insbesondere 2,4-
5 TDA und 2,6-TDA und Gemische daraus, Diaminobenzol, Naphthyldiamin (NDA) und 2,2',
2,4'-oder 4,4'-Methyldiphenyldiamin (MDA) oder Isomerengemische davon. Besonders
bevorzugt ist Toluyldiamin (TDA), insbesondere 2,4-TDA und 2,6-TDA und Gemische
daraus.

Weiterhin sind besonders Amine, insbesondere Diamine, auf Basis von aliphatischen oder
10 cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen geeignet. Besonders
gut geeignete Amine sind 1,6-Diamino-hexan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-
aminomethylcyclohexan (IPDA) und 4,4'-Diaminodicyclohexylamin.

Die Ausgangsamine werden vor der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in der
Regel verdampft und auf 200 °C bis 600 °C, bevorzugt 200 °C bis 500 °C, besonders bevorzugt
15 250 °C bis 450 °C erhitzt und gegebenenfalls verdünnt mit einem Inertgas wie N₂, He, Ar oder
mit den Dämpfen eines inerten Lösungsmittels, z. B. aromatischen Kohlenwasserstoffen ggf.
mit Halogensubstitution, wie z. B. Chlorbenzol oder o-Dichlorbenzol, dem Reaktionsraum
zugeführt.

Die Verdampfung der Ausgangsamine kann in allen bekannten Verdampfungsapparaturen
20 erfolgen, bevorzugt werden Verdampfungssysteme, bei denen ein kleiner Arbeitsinhalt mit einer
hohen Umwälzleistung über einen Fallfilmverdampfer geführt wird, wobei zur Minimierung der
thermischen Belastung der Ausgangsamine der Verdampfungsvorgang - wie oben ausgeführt-
ggf. unter Zuspeisung von Inertgas und / oder Dämpfen eines inerten Lösungsmittels unterstützt
werden kann. Alternativ kann die Verdampfung auch in speziellen Verdampfungsapparaturen
25 erfolgen mit sehr kurzen Verweilzeiten wie sie zum Beispiel in EP-A-1 754 698 beschrieben
sind.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Phosgen im Überschuss bezüglich der
umzusetzenden Amingruppen eingesetzt. Bevorzugt liegt ein molares Verhältnis von Phosgen
zu Amingruppen von 1,1 bis 20, bevorzugt von 1,2 bis 5, vor. Auch das Phosgen wird auf
30 Temperaturen von 200 °C bis 600 °C erhitzt und gegebenenfalls verdünnt mit einem Inertgas
wie N₂, He, Ar oder mit den Dämpfen eines inerten Lösungsmittels, z. B. aromatischen
Kohlenwasserstoffen ohne oder mit Halogensubstitution, wie z. B. Chlorbenzol oder o-
Dichlorbenzol, dem Reaktionsraum zugeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Schritt (i) bevorzugt so durchgeführt, dass die
35 getrennt aufgeheizten Reaktionspartner über zumindest eine Mischeinrichtung in wenigstens

einen Reaktionsraum eingeführt, vermischt und unter Beachtung geeigneter Reaktionszeiten unter bevorzugt adiabater Reaktionsführung umgesetzt werden. Anschließend wird durch Abkühlung des Gasstromes das Isocyanat kondensiert, wobei die Abkühlung bis zu einer Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des entsprechenden Carbaminsäurechlorids, also beispielsweise Toluyldiaminsäurechlorid im Falle von TDA, erfolgt.

Die notwendige Verweilzeit zur Reaktion der Amingruppen mit dem Phosgen zu Isocyanat liegt zwischen 0,05 und 15 Sekunden, in Abhängigkeit von der Art des eingesetzten Amins, der Starttemperatur, der adiabaten Temperaturerhöhung im Reaktionsraum, dem molaren Verhältnis von eingesetztem Amin und Phosgen, einer etwaigen Verdünnung der Reaktionspartner mit Inertgasen sowie dem gewählten Reaktionsdruck.

Besonders bevorzugt kommen in Schritt (i) Reaktoren mit im Wesentlichen rotationssymmetrischen Reaktionsräumen zum Einsatz, bei denen die gasförmigen Edukte, ggf. verdünnt mit Inerten, dem zumindest einen Mischraum nach dem Strahlmischerprinzip (Chemie-Ing. Techn. 44 (1972) S. 1055, Abb.10) zugeführt werden.

Bevorzugt weisen weder der Reaktionsraum noch etwaige Mischaggregate oder Mischräume Heizflächen auf, die zu einer thermischen Belastung mit der Folge von Folgereaktionen wie Isocyanurat- oder Carbodiimidbildung Anlass geben können, oder Kühlflächen auf, die Anlass einer Kondensation mit der Folge von Ablagerungen geben können. Die Komponenten werden so, abgesehen von etwaigen Abstrahlungs- und Ableitungsverlusten, bevorzugt adiabatisch umgesetzt, dabei wird die adiabate Temperaturerhöhung im Mischaggregat und Reaktor bzw. Reaktor allein über die Temperaturen, Zusammensetzungen und relativen Dosierungen der Eduktströme sowie der Verweilzeit in den Mischaggregaten und den Reaktoren eingestellt. Möglich ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch eine nicht adiabatische Umsetzung der Komponenten.

25

Nach der erfolgten Phosgenierungsreaktion im Reaktionsraum werden das gasförmige Reaktionsgemisch, das das gebildete Isocyanat, Phosgen und Chlorwasserstoff umfasst, in **Schritt (ii)** durch Behandlung mit einem Lösungsmittel von dem gebildeten Isocyanat befreit und evtl. noch ablaufende Reaktionen abgebrochen („Quenche“).

Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, indem das den Reaktionsraum kontinuierlich verlassende Verfahrensprodukt nach Verlassen des Reaktionsraumes einer Kondensation in einem inerten Lösungsmittel unterzogen wird, wie sie bereits für andere Gasphasenphosgenierungen empfohlen wurde (vgl. EP-A-0 749 958).

Bevorzugt erfolgt die Kondensation jedoch dadurch, dass das aus dem Reaktionsraum austretende Verfahrensprodukt in eine Reaktionsabbruchzone geführt wird, in die ein oder mehrere geeignete Lösungsmittelströme („Quench-Flüssigkeiten“) eingesprüht werden. Dadurch kann, wie in EP-A-1 403 248 beschrieben, eine rasche Abkühlung der Gasgemische ohne den Einsatz kalter Flächen durchgeführt werden.

In jedem Fall erfolgt die Behandlung mit Lösungsmittel bei einer Temperatur, die unterhalb der Siedetemperatur des Isocyanats und oberhalb der Zersetzungstemperatur des korrespondierenden Carbaminsäurechlorids liegt, sodass ein gasförmiger, Chlorwasserstoff sowie nicht umgesetztes Phosgen enthaltender Strom (ii-1) und ein flüssiger, Lösungsmittel sowie Isocyanat enthaltender Strom (ii-2) erhalten werden. Zur selektiven Gewinnung des Isocyanats aus dem gasförmigen Reaktionsgemisch besonders gut geeignet sind bei einer Temperatur von 80 °C bis 200 °C, vorzugsweise 80 °C bis 180 °C gehaltene Lösungsmittel wie beispielsweise Chlorbenzol und / oder Dichlorbenzol, oder in diesen Temperaturbereichen gehaltenes Isocyanat oder Mischungen des Isocyanats mit Chlorbenzol und / oder Dichlorbenzol. Es ist für den Fachmann aufgrund der physikalischen Daten bei gegebener Temperatur, Druck und Zusammensetzung einfach vorhersagbar, welcher Massenanteil des Isocyanats in der Quenche kondensiert bzw. diese nicht kondensiert durchläuft. Ebenso ist es einfach vorherzusagen, welcher Massenanteil des überschüssigen Phosgens, Chlorwasserstoffs und ggf. als Verdünnungsmittel verwendeten Inertgases die Quenche unkondensiert durchläuft bzw. sich in der Quenche Flüssigkeit löst.

Das die Kondensations- bzw. Quenchestufe verlassende Gasgemisch (ii-1) wird bevorzugt in einer nachgeschalteten Gaswäsche mit einer geeigneten Waschflüssigkeit von restlichem Isocyanat befreit. Die Reindarstellung des Isocyanats erfolgt bevorzugt anschließend durch destillative Aufarbeitung des Stroms (ii-2), ggf. nachdem dieser mit weiterem Isocyanat aus der Gaswäsche vereint wurde.

In **Schritt (iii)** erfolgt die Trennung des in Strom (ii-1) enthaltenen Chlorwasserstoffs und Phosgens unter Erhalt eines flüssigen Phosgen-haltigen Stroms (iii-1) und eines gasförmigen Chlorwasserstoff-haltigen Stroms (iii-2).

Das in die Auftrennung in Schritt (iii) eintretende Gasgemisch enthält in der Regel 1 bis 50 Massen-% HCl, bevorzugt 3 bis 40 Massen-% HCl, insbesondere bevorzugt 5 bis 35 Massen-% HCl und ganz besonders bevorzugt 7,5 bis 30 Massen-% HCl, bezogen auf die Masse des Gasgemisches. Dieses Gasgemisch enthält in der Regel 5 bis 90 Massen-% Phosgen, bevorzugt 15 bis 85 Massen-% Phosgen, insbesondere bevorzugt 25 bis 80 Massen-% Phosgen und ganz besonders bevorzugt 40 bis 75 Massen-% Phosgen, bezogen auf die Masse des Gasgemisches.

Der Gehalt an Lösemittel in dem Gasgemisch beträgt in der Regel 0,01 bis 60 Massen-%, bevorzugt 0,05 bis 40 Massen-% und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 10 Massen-%, bezogen auf die Masse des Gasgemisches. Das Lösemittel kann dampfförmig oder auch flüssig vorliegen. Das Gasgemisch kann zudem inerte Gase in Summe von in der Regel 0 bis 10 Massen-%, bevorzugt 0,0001 bis 8 Massen-% und insbesondere bevorzugt 0,001 bis 5 Massen-%, bezogen auf die Massen des Gasgemisches, enthalten. Das Gasgemisch kann in der Regel 0 bis 10 Massen-%, bevorzugt 0,001 bis 7,5 Massen-% und insbesondere bevorzugt 0,05 bis 5 Massen-%, bezogen auf die Masse des Gasgemisches, an Reaktionsprodukt enthalten.

Die erfindungsgemäße Trennung in Schritt (iii) kann durch verschiedene Ausführungsformen erfolgen, wie sie beispielsweise in WO 2011/003532 (S. 11, Z. 31 bis S. 19 Z. 11) ausführlich beschrieben sind und auch im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können. So ist eine **Absorption in einem Lösungsmittel** ebenso geeignet wie eine **partielle Kondensation mit einer anschließenden Wäsche** oder eine **vollständige oder partielle Kondensation mit einer anschließenden Destillation oder Strippung**.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform für diesen Verfahrensschritt ist eine **Absorption in einem Lösungsmittel**. Insbesondere bevorzugt wird die Absorption dem Lösungsmittel durchgeführt, das auch für die Quenche (Schritt (ii)) verwendet wird.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Absorption in einer Sequenz aus zumindest zwei Absorptionsschritten gegebenenfalls in Kombination mit partiellen Kondensationsstufen, wobei zumindest ein Absorptionsschritt isotherm und zumindest ein Absorptionsschritt adiabatisch geführt wird. Ganz besonders bevorzugt wird der erste Absorptionsschritt isotherm, der folgende Absorptionsschritt adiabatisch geführt. In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform wird für den adiabatischen und isothermen Absorptionsschritt jeweils das gleiche Lösungsmittel verwendet, das in Schritt (ii) eingesetzt wurde. Es ist weiterhin bevorzugt, das die letzte Absorptionsstufe verlassende Gas durch Abkühlen mittels eines Wärmeaustauschers von evtl. verbleibenden Spuren an Phosgen und Lösungsmittel durch Kondensation weiter zu reinigen. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die isotherme und folgende adiabatische Absorption in einem einzigen Apparat (= einer einzigen Absorptionskolonne), besonders bevorzugt erfolgt auch die Abkühlung des die Absorption verlassenden Gasstromes in dem gleichen Apparat. Dieses hat den Vorteil, dass dadurch die Anzahl der Flansche verringert wird, was zu einer Erhöhung der Sicherheit bei der Handhabung von Phosgen beiträgt. Es hat den weiteren Vorteil der Energieeinsparung, da durch die kompakte Bauweise in einem Apparat Energieverluste in den verbindenden Rohrleitungen minimiert werden.

In einer weiteren Ausführungsform wird Schritt (iii) durch **partielle Kondensation mit anschließender Wäsche** durchgeführt. In dieser besonderen Ausführungsform wird das Gasgemisch zunächst partiell kondensiert. Der verbleibende Gasstrom wird von unten in eine Absorptionskolonne eingeleitet und im Gegenstrom mit dem Lösungsmittel gewaschen. Dabei erfolgt die Abführung der Absorptionswärme durch externe Wärmeaustauscher. Dazu kann
5 bevorzugt an verschiedenen Stellen der Absorptionskolonne die Flüssigkeit vollständig oder teilweise, bevorzugt vollständig, entnommen werden und durch einen externen Kühler abgekühlt werden.

Eine weitere mögliche Ausführungsform für die Durchführung von Schritt (iii) ist die **partielle
10 oder vollständige Kondensation** von Phosgen, anschließend eine **Destillation oder Strippung** in einer Kolonne zur Entfernung des gelösten HCl aus dem Sumpfprodukt Phosgen und anschließend eine **Wäsche** des im ersten Schritt erhaltenden Kopfproduktes HCl mit einem Lösungsmittel zur Absorption des nach der Kondensation im Gasstrom verbliebenen Phosgens. Der im Sumpf der Destillation oder Strippung erhaltende flüssige Strom hat nur noch eine
15 geringe Beladung mit gelöster HCl und / oder inerte Gase und kann in Schritt (iv) geleitet werden.

Die vorstehend beschriebenen Verfahrensalternativen zur Durchführung des Schrittes (iii) liefern alle einen gasförmigen Strom (iii-2) und einen flüssigen Strom (iii-1). Der HCl enthaltende Gasstrom (iii-2) hat eine ausreichende Reinheit und kann im Allgemeinen ohne
20 weitere Reinigung weiter verarbeitet werden.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das zur Ergänzung des in Schritt (i) verbrauchten Phosgens zuzuführende Frischphosgen in Schritt (iii) zugegeben und wird damit Bestandteil des in diesem Schritt erhaltenen flüssigen Phosgen-haltigen Stroms (iii-1). Hierzu gibt es verschiedene Möglichkeiten. So kann Frischphosgen beispielsweise in der Ausgestaltung
25 von Schritt (iii), in welcher dieser Schritt die Absorption in einem Lösungsmittel umfasst, ggf. nach Verflüssigung, in den Sumpf der entsprechenden Absorptionskolonne gegeben werden.

Der Schritt (iii) verlassende Gasstrom (iii-2) enthält im Wesentlichen HCl sowie gegebenenfalls Spuren von Phosgen. Neben HCl kann der Strom zudem noch inerte Gase und / oder Lösungsmittel sowie Spuren an Reaktionsnebenprodukten enthalten. Der Strom enthält 80 bis
30 100 Massen-%, bevorzugt 90 bis 100 Massen-% und insbesondere bevorzugt 95 bis 100 Massen-% HCl, bezogen auf die Masse des Gasstroms (iii-2). Dieser Gasstrom enthält maximal 0,8 Massen-% Phosgen, bevorzugt maximal 0,4 Massen-% und insbesondere bevorzugt maximal 0,2 Massen-% Phosgen, bezogen auf die Masse des Gasstroms (iii-2). Zur energetischen Optimierung kann es bevorzugt sein, mindestens 1 Massen-ppm Phosgen,
35 bevorzugt mindestens 5 Massen-ppm Phosgen bezogen auf die Masse des Gasstroms (iii-2)

zuzulassen, wobei in beiden Fällen die zuvor genannten Höchstgrenzen für den Phosgengehalt gelten. Der Schritt (iii) verlassende Gasstrom (iii-2) steht in der Regel am Austritt aus dem Verfahrensschritt unter einem Druck von 1,00 bis 4,00 bar absolut, bevorzugt von 1,01 bis 3,00 bar absolut und besonders bevorzugt 1,02 bis 2,00 bar absolut. Der aus Schritt (iii) erhaltene
5 Gasstrom hat in der Regel am Austritt aus dem Verfahrensschritt eine Temperatur von -40 bis 30 °C, bevorzugt -20 bis 20 °C und besonders bevorzugt -15 bis 10 °C. Als Austritt aus dem Verfahrensschritt wird der Gasaustrittsstutzen des letzten zu diesem Verfahrensschritt gehörigen Apparates verstanden.

Unabhängig von der genauen Ausgestaltung von Schritt (iii) enthält der diesen Schritt
10 verlassende flüssige Phosgen enthaltende Strom (iii-1) neben Phosgen noch Lösungsmittel (nicht vollständig abgetrenntes Lösungsmittel aus Schritt (ii) und ggf. das Absorptions-Lösungsmittel aus Schritt (iii)). Gegebenenfalls können auch noch gelöste HCl und / oder gelöste Inertstoffe sowie gegebenenfalls gelöste Reaktionsnebenprodukte enthalten sein. Der Strom (iii-1) enthält 30 bis 90 Massen-%, bevorzugt 35 bis 85 Massen-% und besonders
15 bevorzugt 40 bis 70 Massen-% Phosgen, bezogen auf die Masse des flüssigen Phosgen enthaltenden Stroms (iii-1). Zudem enthält dieser Strom 10 bis 70 Massen-%, bevorzugt 15 bis 65 Massen-% und insbesondere bevorzugt 30 bis 60 Massen-% an Lösungsmittel, bezogen auf die Masse des flüssigen Phosgen enthaltenden Stroms (iii-1). Weiterhin kann dieser flüssige Strom (iii-1) 0 bis 5 Massen-%, bevorzugt 0,1 bis 3,5 Massen-% und besonders bevorzugt 0,5
20 bis 2,5 Massen-% gelösten Chlorwasserstoff, bezogen auf das Gewicht des flüssigen Phosgen enthaltenden Stroms (iii-1), enthalten.

Der aus Schritt (iii) austretende flüssiges Phosgen enthaltende Strom (iii-1) hat in der Regel eine Temperatur von -40 bis 20 °C, bevorzugt -25 bis 15 °C und besonders bevorzugt -20 bis 10 °C. Dabei steht dieser Strom in der Regel bei Austritt aus dem Verfahrensschritt unter einem Druck
25 von 1,00 bis 4,00 bar absolut, bevorzugt 1,01 bis 3,00 bar absolut und besonders bevorzugt von 1,02 bis 2,00 bar absolut. Als Austritt aus dem Verfahrensschritt für den flüssigen Phosgen enthaltenden Strom wird der Flüssigkeitsaustrittsstutzen aus dem oder den zu dieser Verfahrensstufe gehörigen Apparaten verstanden. Dabei wird der dort gemessene Druck um den hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule in dem oder den Apparaten bereinigt.

30

Dieser Strom (iii-1) wird nun in **Schritt (iv)** partiell verdampft. Diese Teilverdampfung des Strom (iii-1) kann beispielsweise erfolgen durch:

- Einsatz eines geregelten Vorverdampfers (d. h. Wärmezufuhr etwa bei dem Druck der Destillationskolonne aus Schritt (v), dadurch Entstehung einer Dampfphase),

- geregelte Entspannungsverdampfung (teilweise Verdampfung durch Druckabsenkung) oder
- geregelte Überhitzung des flüssigen Zulaufstroms (iii-1) unter Druck (d.h. Erwärmen des flüssigen Zulaufs unter Druck auf eine Temperatur, die oberhalb der Siedetemperatur des Gemischs bei dem Druck der Destillationskolonne aus Schritt (v) liegt)

Die Vorwärmung und Teilverdampfung reduziert die Energiekosten, indem die Wärmezufuhr im Sumpf der Destillationskolonne aus Schritt (v) auf hohem Temperaturniveau teilweise durch Wärmezufuhr auf niedrigerem Temperaturniveau im Kolonnenzulauf ersetzt wird.

- 10 Die Vorwärmung und Teilverdampfung kann ggf. auch in mehreren Schritten (d. h. mit Hilfe mehrerer Apparate und/oder mehrerer Heizmedien) erfolgen.

Die Vorwärmung und Teilverdampfung kann insbesondere aufgrund des niedrigen bis mäßigen Temperaturniveaus ggf. auch durch Wärmeintegration mit geeigneten Prozessströmen und/oder Abwärmeströmen (Kondensat, niedriggespannter Dampf) erfolgen und ermöglicht damit einen besonders energieeffizienten Anlagenbetrieb, und zwar im Gegensatz zum Stand der Technik unabhängig von der Ausführung der Destillationskolonne aus Schritt (v) mit oder ohne Verstärkungsteil.

Erfolgt die Vorwärmung und Teilverdampfung in mehreren Schritten, müssen nicht alle Schritte bezüglich der Wärmeübertragung geregelt sein, was die Wärmeintegration durch geringe Rückwirkung auf andere Prozessschritte häufig erleichtert und dadurch zu einem robusteren Betriebsverhalten des Gesamtprozesses führt.

Auch wenn die Vorwärmung und Teilverdampfung in mehreren Schritten und ggf. mit Hilfe verschiedener Heizmedien erfolgt, können mehrere dieser Schritte in einem Apparat integriert sein. Reduzierte Apparatevolumina und weniger Verbindungen zwischen Apparaten und Rohrleitungen sind insbesondere bei phosgenführenden Apparaten sicherheitstechnisch vorteilhaft und führen zu geringeren Apparatkosten.

Die zuvor beschriebene erfindungsgemäße Vorgehensweise in Schritt (iv) ermöglicht es, den Druck in der Destillationskolonne des folgenden **Schritts (v)** (des Schrittes der Erzeugung gasförmigen Rückphosgens, das in Schritt (vi) in die Reaktion aus Schritt (i) rezykliert wird), durch Variation der Menge des dem in dieser Destillationskolonne zu trennenden Stoffgemisches direkt zugeführten Dampfes zu regeln. Unter dem „Druck in der Destillationskolonne aus Schritt (v)“ wird im Rahmen dieser Erfindung der am Kopf der Kolonne gemessene Druck verstanden. Der Ausdruck „dem in dieser Destillationskolonne zu trennenden Stoffgemisch direkt zugeführte Dampf“ bezieht sich dabei auf Phosgendampf-haltige Ströme, die mit dem in der Destillationskolonne zu trennenden Stoffgemisch *in stofflichen*

Kontakt treten, bezieht sich also insbesondere auf den in Schritt (iv) erhaltenen Dampfanteil (es können aber noch, weiter unten erläutert wird, Phosgendampfanteile aus anderer Quelle vorhanden sein). Im Folgenden wird verkürzt auch der Ausdruck „*direkt zugeführter Dampf*“ verwendet. Hiervon zu unterscheiden ist über eine indirekte Beheizung zugeführter Heizdampf, der nicht in *stofflichem* Kontakt mit dem zu trennenden Stoffgemisch in der Destillationskolonne steht.

Übliche Kolonnen-Druckregelungen verwenden im Falle dampfförmiger Kopfproduktentnahme (siehe Kister: „Distillation Operation“ Kapitel 17.2) entweder (a) die Kopfproduktentnahmemenge selbst oder (b) die Kondensationsleistung als Stellgröße, seltener (c) gegen Atmosphäre oder Inertgas „atmende“ Systeme oder (d) über den Sumpferdampfer gestellte Regelkonzepte. Nachteile für den vorliegenden Anwendungsfall wären bei dieser Vorgehensweise des Standes der Technik: (a) Die Kopfproduktentnahme kann nicht gleichzeitig Regel- und Stellgröße sein; (b) die Verwendung der Kondensationsleistung als Stellgröße ist nicht schnell genug, insbesondere um schnell ansteigende Mengen Phosgen als Kopfproduktstrom zur Verfügung zu stellen; die Variante (c) ist wegen des Phosgenverlusts und der Notwendigkeit der Zuführung von Inertgas unvorteilhaft; (d) die Verwendung des Sumpferdampfers als Stellgröße ist nicht schnell genug (siehe (b)).

Überraschend wurde jedoch gefunden, dass für den vorliegenden Anwendungsfall ein stabiler Kolonnendruck in Schritt (v) besonders gut dadurch geregelt werden kann, dass ein (mindestens teilweise) dampfförmiger, Phosgen-haltiger Zulaufstrom (das zweiphasige Verfahrensprodukt aus Schritt (iv)) zur Erzeugung des gasförmigen Rückphosgens als Stellgröße der Druckregelung verwendet wird.

Im vorliegenden Anwendungsfall sind die Parameter Kolonnendruck und Phosgenmengenentnahme am Kopf der Destillationskolonne von Schritt (v) eng aneinander gekoppelt, so dass die erfindungsgemäße Druckregelung, die beide Parameter parallel beeinflusst, besonders effektiv ist.

Im einfachsten Fall besteht der der Destillationskolonne aus Schritt (v) direkt zugeführte Dampf ausschließlich aus dem Dampfanteil des zweiphasigen Verfahrensprodukts aus Schritt (iv). In dieser Ausführungsform kann das zur Ergänzung des in Schritt (i) verbrauchten Phosgens zuzuführende – separat bereitgestelltes – Frischphosgen, falls dieses nicht bereits in Schritt (iii) zugeführt wurde und somit bereits Bestandteil des in dem zweiphasigen Verfahrensprodukt aus Schritt (iv) enthaltenden Phosgens ist, mit dem gasförmigen Phosgen-haltigen Strom aus Schritt (v) (d. h. dem „Rückphosgen“), ehe dieser der Reaktion von Schritt (i) zugeführt wird, vermischt werden. Es ist jedoch auch denkbar, das Rückphosgen und das Frischphosgen getrennt voneinander in die Reaktion von Schritt (i) zu führen. In beiden genannten Varianten

kann Frischphosgen unverflüssigt, inklusive der ggf. enthaltenen Inertgase und des ggf. vorhandenen überschüssigen Kohlenstoffmonoxids aus seiner Herstellung direkt dem Reaktor zugeführt werden, falls die angestrebte Art der Weiterverwendung des im Prozess entstehenden Chlorwasserstoffs dies bezüglich seiner Reinheit zulässt. Anderenfalls kann das Frischphosgen
5 – ebenfalls in beiden genannten Varianten – bevorzugt verflüssigt, in einem separaten Verdampfer verdampft und dann der Reaktion von Schritt (i) zugeführt werden.

Ebenfalls ist denkbar, Frischphosgen in flüssiger Phase, bspw. in einem Lösungsmittel gelöst, vorzugsweise dem in Schritt (ii) einzusetzenden Lösungsmittel gelöst, oder bevorzugt in reiner Form, in die Destillationskolonne von Schritt (v) einzuführen, z. B. in den Sumpf dieser
10 Kolonne, wobei dieser dann die Funktion eines Phosgenverdampfers übernimmt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird flüssiges Frischphosgen jedoch auf den Kopf dieser Kolonne aufgegeben, so dass das flüssige Frischphosgen die Funktion des Rücklaufs teilweise ersetzen kann. Sofern, obwohl grundsätzlich möglich, auf einen Kopfkondensator der Destillationskolonne aus Schritt (v) nicht verzichtet werden soll, kann Frischphosgen auch
15 diesem Kopfkondensator verflüssigt als Rücklauf auf die Destillationskolonne zugeführt werden.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Variation der Menge des der Destillationskolonne aus Schritt (v) zugeführten Dampfes durch Variation des Dampfanteils des in Schritt (iv) erzeugten zweiphasigen Verfahrensproduktes vorgenommen.
20 Dies geschieht bevorzugt durch Variation der Temperatur des zweiphasigen Verfahrensproduktes aus Schritt (iv): Je höher dessen Temperatur ist, desto größer ist der Dampfanteil und umgekehrt. Die Temperatur des zweiphasigen Verfahrensproduktes kann bei Dampfbeheizung bspw. über eine geeignete Regelung des Heizdampfes eingestellt werden.

In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der
25 Destillationskolonne aus Schritt (v) neben dem zweiphasigen Verfahrensprodukt aus Schritt (iv) dampfförmiges Frischphosgen zugeführt, d. h. der der Destillationskolonne direkt zugeführte Dampf umfasst den Dampfanteil des zweiphasigen Verfahrensproduktes aus Schritt (iv) und – separat bereitgestellten – Frischphosgendampf. Es ist nicht erforderlich, hierzu einen völlig dampfförmigen Phosgenstrom zu verwenden; vielmehr ist es auch möglich, der
30 Destillationskolonne aus Schritt (v) einen weiteren zweiphasigen (d. h. flüssige und gasförmige Anteile enthaltenden) Strom zuzuführen. Auch in dieser Ausführungsform kann die Variation der Menge des der Destillationskolonne aus Schritt (v) zugeführten Dampfes durch Variation des Dampfanteils des in Schritt (iv) erzeugten zweiphasigen Verfahrensproduktes vorgenommen werden. Sie kann aber auch durch Variation des Dampfanteils des weiteren,
35 Phosgendampf-haltigen Stroms vorgenommen werden (sofern der Strom nicht bereits völlig

dampfförmig vorliegt, sondern stattdessen variierbare flüssige Anteil aufweist). Auch eine Kombination beider Maßnahmen ist denkbar.

Insbesondere bei dieser Ausführungsform (aber nicht auf diese beschränkt) kann es vorteilhaft sein, die Variation der Menge des der Destillationskolonne aus Schritt (v) direkt zugeführten Dampfes durch Variation der dieser Kolonne zugeführten Gesamtmenge (also der Summe aus dem flüssigen und dampfförmigen Anteil) an zweiphasigem Verfahrensprodukt aus Schritt (iv) und/oder durch Variation der dieser Kolonne zugeführten Gesamtmenge an separat bereitgestelltem, ggf. zweiphasigem, Phosgendampf-haltigen Strom vorzunehmen. Hierbei ist es bevorzugt, den Dampfanteil, ausgedrückt als Massenanteil des Gesamtmassenstroms aus Schritt (iv), des in Schritt (iv) erzeugten zweiphasigen Verfahrensproduktes im Wesentlichen konstant zu halten. „*Im Wesentlichen konstant*“ bedeutet dabei, dass ein einmal eingestellter Dampfanteil maximal um einen Betrag schwankt, der 3 % des für den Dampfanteil angestrebten Soll-Werts entspricht. Wird für die Regelungsaufgabe auch oder ausschließlich die Variation der Gesamtmenge eines oben beschriebenen zusätzlich zugeführten, ggf. zweiphasigen, Phosgendampf-haltigen Stroms eingesetzt, so ist es bevorzugt, dessen Dampfanteil im Wesentlichen konstant zu halten. „*Im Wesentlichen konstant*“ bedeutet dabei, dass ein einmal eingestellter Dampfanteil maximal um einen Betrag schwankt, der 3 % des für den Dampfanteil angestrebten Soll-Werts entspricht.

Diese Ausführungsform erlaubt es, auch das dampfförmige Frischphosgen als druckregelnden Zulaufstrom zu verwenden.

Durch die Druckregelung mittels des dampfförmigen Zulaufs der Destillationskolonne aus Schritt (v) kann auf den Kopfkondensator als Regeleinrichtung und auf den Verstärkungsteil verzichtet werden. Ein höherer Lösungsmittelanteil im Rückphosgen, als er im Stand der Technik in konkreten Ausführungsbeispielen offenbart ist, wird dabei bewusst in Kauf genommen und hat sich in der Praxis (bezüglich Reaktionsausbeute, Nebenprodukten etc.) als nicht nachteilig herausgestellt. Der Lösungsmittelanteil im Rückphosgen lässt sich mittels der Zulauftemperatur zur Destillationskolonne aus Schritt (v) gezielt einstellen. Durch Nachführung der Zulauftemperatur lässt sich der Lösungsmittelanteil im Rückphosgen auch bei geänderten Zulauf-Parametern (Zusammensetzung, Druck) konstant halten, was einen Vorteil gegenüber dem Stand der Technik (bspw. einer unregulierten Strippkolonne) darstellt. Unter anderem führt eine höhere Zulauftemperatur zu einem erhöhten Lösungsmittelanteil im Rückführphosgen, reduziert aber andererseits auch die Energiekosten durch einen höheren Anteil Wärmeintegration und Abwärmenutzung für die Zulauf-Beheizung und durch einen reduzierten Energiebedarf zum Aufheizen des Rückphosgenstroms. Eine Zulauftemperatur (d. h. die Temperatur des zweiphasigen Verfahrensprodukts aus Schritt (iv) bei Einspeisung in die Destillationskolonne von Schritt (v)) von 50 °C bis 150 °C, bevorzugt von 80 °C bis 120 °C, besonders bevorzugt

von 90 °C bis 110 °C und ein Lösungsmittelanteil im gasförmigen Phosgen-haltigen Strom aus Schritt (v) von 1,0 Massen-% bis 15 Massen-%, bevorzugt von 2,5 Massen-% bis 10 Massen-%, besonders bevorzugt von 3,0 –Massen-% bis 7,5 Massen-%, haben sich bei einem Druck in der Destillationskolonne aus Schritt (v) von 10 mbar bis 1500 mbar über Umgebungsdruck
5 (gemessen am Kopf der Kolonne) als besonders günstig herausgestellt.

Im erfindungsgemäßen **Schritt (vi)** wird der in Schritt (v) erhaltene gasförmige Phosgen-haltige Strom, ggf. nach Zugabe von Frischphosgen (siehe oben) in die Reaktion aus Schritt (i) zurückgeführt.

10

Die Aufarbeitung des in Schritt (ii) erhaltenen flüssigen, Lösungsmittel sowie Isocyanat enthaltenden Stroms (ii-2) zur Gewinnung des gewünschten Isocyanats in **Schritt (vi)** kann nach einem beliebigen Verfahren des Standes der Technik erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Aufarbeitung destillativ. Dieser Schritt ist aus dem Stand der Technik hinreichend bekannt und
15 wird bevorzugt wie in EP 1 371 635 B1, insbesondere in den Absätzen [0014] bis [0018], beschrieben durchgeführt.

Durch den Verzicht auf den Verstärkungsteil und bevorzugt auch den Kopfkondensator wird der Flüssig-Hold-up mit hohem Phosgenanteil in der Destillationskolonne aus Schritt (v) deutlich
20 verringert. Bezogen auf die Gesamtanlage wird der Phosgen-hold-up dadurch signifikant, d. h. um ca. 10 % bis 20 % reduziert.

Durch den Verzicht auf den Kopfkondensator in den bevorzugten Ausführungsformen werden die Apparatkosten, die Anlagenkomplexität und gleichzeitig die Betriebskosten für Kondensationsenergie gesenkt.

25 Durch den Verzicht auf den Verstärkungsteil wird das Volumen der Destillationskolonne aus Schritt (v) um bis zu 80 %, reduziert, was zu wesentlich geringeren Apparatkosten führt.

Weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind:

- Der Wegfall des Verstärkungsteils führt außerdem zu einem deutlich verringerten Druckverlust der Destillationskolonne aus Schritt (v). Bei gleichem Kopfdruck sinken
30 der Druck im Sumpf und die entsprechende Verdampfertemperatur, so dass der Verdampfer mit kleinerer Fläche dimensioniert werden kann.
- Der „Mittelsiederbauch“ (z. B. Tetrachlormethan) in der Destillationskolonne aus Schritt (v) wird deutlich reduziert, da Mittelsieder vermehrt über Kopf abgeführt werden und sich kaum anreichern. Ein Durchbrechen des Mittelsiederbauchs nach oben oder unten

- in der Kolonne führt zu Siedetemperaturschwankungen, da u.a. die Sumpftemperatur empfindlich auf Änderungen im Mittelsiederanteil reagiert. Geringere Mittelsiederanreicherung erleichtert daher die Regelbarkeit, insbesondere die Regelung des Sumpfprodukts auf Phosgenfreiheit, da die Siedetemperatur eines Stoffgemisches nur dann zur Berechnung und Regelung der Reinheit eines Strom (z. B. des Sumpfstroms) genutzt werden kann, wenn es sich um ein im Wesentlichen reines Zweistoffgemisch mit weit auseinander liegenden Siedepunkten handelt (z. B. Lösungsmittel und Phosgen). Ist sichergestellt, dass sich im Sumpf der Kolonne dauerhaft nur das Zweistoffgemisch Lösungsmittel/Phosgen befindet, wird die Kolonne in der Praxis zuverlässig genug betreibbar, um sie als Apparat zur Lösungsmittelentphosgenierung einzusetzen und auf dedizierte zusätzliche Apparate für diese Aufgabe zu verzichten.
- Das in Schritt (v) als flüssiges Sumpfprodukt abgezogene Gemisch, das im Wesentlichen aus Lösungsmittel besteht, wird bevorzugt in den Prozess zurückgeführt. Dieser Stoffstrom weist aufgrund seiner üblicherweise nahe des Siedepunktes liegenden Temperatur ein hohes Temperaturniveau auf, das für den Prozessschritt, in den es zurückgeführt wird (z. B. die Quenche) nicht notwendig oder sogar gar nicht erwünscht ist. Dieser Sumpfproduktstrom eignet sich daher in besonderer Weise für prozessinterne Wärmerückgewinnung unter Abkühlung dieses Sumpfproduktstroms, z. B. zur Verdampfung von flüssig vorliegendem Frischphosgen, zur Erwärmung des dampfförmigen zur Reaktion geführten Phosgenstroms, zur Verdampfung oder Überhitzung des Amins vor Eintritt in den Gasphasenreaktor, zur Überhitzung des abzuführenden Chlorwasserstoffstroms aus Schritt (iii), zur Vorwärmung oder Teilverdampfung in Schritt (iv), zur Beheizung von Sumpfverdampfern in der Aufarbeitungssequenz für das flüssige Quenche-Produkt oder an anderer Stelle in diesem Prozess.

Der erfindungsgemäße Vorteil der Möglichkeit der einfachen und effizienten Regelung des Drucks in der Destillationskolonne aus Schritt (v), insbesondere der Möglichkeit diesen Druck auch bei Änderungen der Randbedingungen auf einfache Weise im Wesentlichen konstant zu halten, kommt besonders zum Tragen, wenn die Produktion des gewünschten Isocyanats in mehreren (allgemein in n , wobei n eine natürliche Zahl ≥ 2 ist) parallel geschalteten Reaktionsstrecken jeweils umfassend die Schritte (i) und (ii) erfolgt, welchen eine geringere Anzahl (also maximal $n - 1$) Aufarbeitungsstrecken gemeinsam ist, in denen die Schritte (iii) bis (v) durchgeführt werden.

Besonders bevorzugt ist es, die in den n Reaktionsstrecken erhaltenen Verfahrensströme $(ii-1)_1$ bis $(ii-1)_n$ zu vereinen und gemeinsam in einer einzigen Aufarbeitungsstrecke aufzuarbeiten. In

dieser Ausführungsform ist es bevorzugt, den in der einzigen Aufarbeitungsstrecke erhaltenen gasförmigen Phosgen-haltigen Strom in Schritt (vi) in n Einzelströme aufzuteilen und auf die n Reaktionsstrecken zu verteilen.

Es ist jedoch auch möglich, die Reaktionsprodukte (ii-1) aus bspw. drei Reaktionsstrecken auf
5 zwei Aufarbeitungsstrecken zu verteilen. Dies kann bspw. so geschehen, dass die einzelnen
Ströme (ii-1)₁ bis (ii-1)₃ zunächst vereint und dann in zwei Ströme aufgeteilt werden. In dieser
Ausführungsform ist es bevorzugt, die in den maximal $(n - 1)$ Aufarbeitungsstrecken (im
gewählten Beispiel in zwei Aufarbeitungsstrecken) jeweils erhaltenen gasförmigen Phosgen-
haltigen Ströme auf *alle* n Reaktionsstrecken (im gewählten Beispiel also auf drei
10 Reaktionsstrecken) zu verteilen. Dies kann so geschehen, dass die einzelnen Ströme zunächst
vereint und dann auf die n Reaktionsstrecken verteilt werden.

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Isocyanats durch Phosgenierung des korrespondierenden primären Amins, umfassend die Schritte:
 - 5 (i) Umsetzung des primären Amins mit einem Überschuss an Phosgen in der Gasphase;
 - (ii) Behandlung des in (i) erhaltenen Verfahrensprodukts mit einem Lösungsmittel bei einer Temperatur, die unterhalb der Siedetemperatur des Isocyanats und oberhalb der Zersetzungstemperatur des korrespondierenden
10 Carbaminsäurechlorids liegt, unter Erhalt eines gasförmigen, Chlorwasserstoff sowie nicht umgesetztes Phosgen enthaltenden Stroms (ii-1) und eines flüssigen, Lösungsmittel sowie Isocyanat enthaltenden Stroms (ii-2);
 - (iii) Trennung des in Strom (ii-1) enthaltenen Chlorwasserstoffs und Phosgens unter Erhalt eines flüssigen Phosgen-haltigen Stroms (iii-1) und eines gasförmigen
15 Chlorwasserstoff-haltigen Stroms (iii-2);
 - (iv) Partielle Verdampfung des flüssigen Phosgen-haltigen Stroms (iii-1) unter Erhalt eines zweiphasigen Verfahrensproduktes;
 - (v) Aufgabe des zweiphasigen Verfahrensproduktes aus Schritt (iv) am Kopf einer Destillationskolonne, welcher ein gasförmiger Phosgen-haltiger Strom über
20 Kopf entnommen wird;
 - (vi) Rückführung des gasförmigen Phosgen-haltigen Stroms aus Schritt (v) in Schritt (i);
 - (vii) Aufarbeitung des in Schritt (ii) erhaltenen flüssigen, Lösungsmittel sowie Isocyanat enthaltenden Stroms (ii-2) zur Gewinnung des gewünschten
25 Isocyanats.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem Schritt (iii) die Absorption von Phosgen in einem Lösungsmittel umfasst, das gemeinsam mit Phosgen im flüssigen Strom (iii-1) dem Schritt (iv) zugeführt wird.
30

3. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem der Druck in der Destillationskolonne aus Schritt (v) durch Variation der Menge des dem in dieser

Destillationskolonne zu trennenden Stoffgemisches direkt zugeführten Dampfes geregelt wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, bei dem der dem in der Destillationskolonne aus Schritt (v) zu trennenden Stoffgemisch direkt zugeführte Dampf neben
- 5
- a) dem Dampfanteil des in Schritt (iv) erzeugten zweiphasigen Verfahrensproduktes zusätzlich
 - b) Phosgendampf aus einem weiteren, der Destillationskolonne zugeführten, ggf. zweiphasigen, Strom umfasst.
- 10
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, bei dem die Variation der Menge des dem in der Destillationskolonne aus Schritt (v) zu trennenden Stoffgemisch zugeführten Dampfes
- a) durch Variation der Gesamtmenge des dieser Kolonne zugeführten zweiphasigen Verfahrensproduktes aus Schritt (iv), oder
 - 15 b) durch Variation der Gesamtmenge des dieser Kolonne zugeführten weiteren, ggf. zweiphasigen, Phosgendampf enthaltenden Stroms oder
 - c) durch beide Maßnahmen a) und b)
- vorgenommen wird.
- 20 6. Verfahren gemäß Anspruch 5, bei dem der Dampfanteil
- a) des in Schritt (iv) erzeugten zweiphasigen Verfahrensproduktes oder
 - b) des weiteren, ggf. zweiphasigen, Phosgendampf enthaltenden Stroms oder
 - c) beider Ströme a) und b)
- im Wesentlichen konstant gehalten wird.
- 25
7. Verfahren gemäß Anspruch 4, bei dem die Variation der Menge des dem in der Destillationskolonne aus Schritt (v) zu trennenden Stoffgemisch zugeführten Dampfes
- a) durch Variation des Dampfanteils des dieser Kolonne zugeführten zweiphasigen Verfahrensproduktes aus Schritt (iv), oder
 - 30 b) durch Variation des Dampfanteils des dieser Kolonne zugeführten weiteren, in dieser Ausführungsform zweiphasigen, Phosgendampf enthaltenden Stroms oder

- c) durch beide Maßnahmen a) und b) vorgenommen wird.
- 5 8. Verfahren gemäß Anspruch 3, bei dem der dem in der Destillationskolonne aus Schritt (v) zu trennenden Stoffgemisch direkt zugeführte Dampf nur aus dem Dampfanteil des in Schritt (iv) erzeugten zweiphasigen Verfahrensproduktes besteht.
- 10 9. Verfahren gemäß Anspruch 8, bei dem die Variation der Menge des dem in der Destillationskolonne aus Schritt (v) zu trennenden Stoffgemisch zugeführten Dampfes durch Variation der Gesamtmenge des dieser Kolonne zugeführten zweiphasigen Verfahrensproduktes aus Schritt (iv) vorgenommen wird.
- 15 10. Verfahren gemäß Anspruch 9, bei dem der Dampfanteil des in Schritt (iv) erzeugten zweiphasigen Verfahrensproduktes im Wesentlichen konstant gehalten wird.
- 20 11. Verfahren gemäß Anspruch 8, bei dem die Variation der Menge des dem in der Destillationskolonne aus Schritt (v) zu trennenden Stoffgemisch direkt zugeführten Dampfes durch Variation des Dampfanteils des in Schritt (iv) erzeugten zweiphasigen Verfahrensproduktes vorgenommen wird.
- 25 12. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Destillationskolonne in Schritt (v) nicht über einen Kopf-Kondensator verfügt.
- 30 13. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Schritte (i) und (ii) in n Reaktionsstrecken parallel durchgeführt werden, wobei n eine natürliche Zahl ≥ 2 ist, und die in den n Reaktionsstrecken erhaltenen Verfahrensströme $(ii-1)_1$ bis $(ii-1)_n$ in maximal $(n - 1)$ Aufarbeitungsstrecken unter Durchführung der Schritte (iii) bis (v) aufgearbeitet werden.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, bei dem die in den n Reaktionsstrecken erhaltenen Verfahrensströme $(ii-1)_1$ bis $(ii-1)_n$ vereint und gemeinsam in einer einzigen Aufarbeitungsstrecke aufgearbeitet werden.

15. Verfahren gemäß Anspruch 13, bei dem die in den maximal $(n - 1)$ Aufarbeitungsstrecken jeweils erhaltenen gasförmigen Phosgen-haltigen Ströme auf alle n Reaktionsstrecken verteilt werden.

5

16. Verfahren gemäß Anspruch 14, bei dem der in der einzigen Aufarbeitungsstrecke erhaltene gasförmige Phosgen-haltige Strom in n Einzelströme aufgeteilt und auf die n Reaktionsstrecken verteilt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/066474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C263/10
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 093 215 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 26 August 2009 (2009-08-26) claim 1	1-16
A	----- DE 102 60 084 A1 (BASF AG [DE]) 1 July 2004 (2004-07-01) cited in the application claim 1; example 1	1-16
A	----- DE 100 27 779 A1 (BASF AG [DE]) 13 December 2001 (2001-12-13) claim 1 -----	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 1 September 2016	Date of mailing of the international search report 08/09/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Matés Valdivielso, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/066474

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2093215	A1	26-08-2009	
		BR PI0900468 A2	06-10-2009
		CN 101514172 A	26-08-2009
		DE 102008009761 A1	27-08-2009
		EP 2093215 A1	26-08-2009
		JP 5366580 B2	11-12-2013
		JP 2009196991 A	03-09-2009
		KR 20090089812 A	24-08-2009
		US 2009209784 A1	20-08-2009

DE 10260084	A1	01-07-2004	
		AT 488494 T	15-12-2010
		AU 2003293873 A1	14-07-2004
		CN 1729169 A	01-02-2006
		DE 10260084 A1	01-07-2004
		EP 1575906 A1	21-09-2005
		ES 2355502 T3	28-03-2011
		JP 4336655 B2	30-09-2009
		JP 2006510695 A	30-03-2006
		KR 20050089051 A	07-09-2005
		MX 271026 B	20-10-2009
		US 2006123842 A1	15-06-2006
		WO 2004056758 A1	08-07-2004

DE 10027779	A1	13-12-2001	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C263/10
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTER GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 093 215 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 26. August 2009 (2009-08-26) Anspruch 1	1-16
A	DE 102 60 084 A1 (BASF AG [DE]) 1. Juli 2004 (2004-07-01) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiel 1	1-16
A	DE 100 27 779 A1 (BASF AG [DE]) 13. Dezember 2001 (2001-12-13) Anspruch 1	1-16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. September 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/09/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Matés Valdivielso, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/066474

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2093215	A1	26-08-2009	BR PI0900468 A2 06-10-2009
			CN 101514172 A 26-08-2009
			DE 102008009761 A1 27-08-2009
			EP 2093215 A1 26-08-2009
			JP 5366580 B2 11-12-2013
			JP 2009196991 A 03-09-2009
			KR 20090089812 A 24-08-2009
			US 2009209784 A1 20-08-2009

DE 10260084	A1	01-07-2004	AT 488494 T 15-12-2010
			AU 2003293873 A1 14-07-2004
			CN 1729169 A 01-02-2006
			DE 10260084 A1 01-07-2004
			EP 1575906 A1 21-09-2005
			ES 2355502 T3 28-03-2011
			JP 4336655 B2 30-09-2009
			JP 2006510695 A 30-03-2006
			KR 20050089051 A 07-09-2005
			MX 271026 B 20-10-2009
			US 2006123842 A1 15-06-2006
			WO 2004056758 A1 08-07-2004

DE 10027779	A1	13-12-2001	KEINE
