

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C265/14

C07C263/20



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03141072.3

[43] 公开日 2004年1月14日

[11] 公开号 CN1467202A

[22] 申请日 2003.6.13 [21] 申请号 03141072.3

[30] 优先权

[32] 2002.6.14 [33] EP [31] 02013460.7

[71] 申请人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 B·布拉迪 F·斯蒂芬斯

B·克根霍夫 K·维尔凯克

G·鲁费尔特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周慧敏 庞立志

权利要求书2页 说明书17页 附图3页

[54] 发明名称 引入隔离壁蒸馏塔的提纯甲苯二异氰酸酯混合物的方法

[57] 摘要

从包含甲苯二异氰酸酯、有机溶剂和小于2重量%光气的粗蒸馏原料中提纯甲苯二异氰酸酯的方法,即在隔离壁蒸馏塔中把所述粗蒸馏原料分离成至少四种产物馏分P1-P4。P1是富含光气的低沸物产物,P2是富含溶剂的产物,P3是富含高沸物的塔底馏分,和P4是甲苯二异氰酸酯产物流。

ISSN 1008-4274

1. 从包含甲苯二异氰酸酯、有机溶剂和小于 2 重量%光气的粗蒸馏原料中提纯甲苯二异氰酸酯的方法，其包括在隔离壁蒸馏塔中把所述粗蒸馏原料分离成至少四种产物馏分 P1-P4:

5 P1 是富含光气的低沸物产物，

P2 是富含溶剂的产物，

P3 是富含高沸物的塔底馏分，和

P4 是甲苯二异氰酸酯产物流。

2. 一种生产甲苯二异氰酸酯的方法，其包括以下步骤:

10 a) 使甲苯二胺与光气反应，产生粗蒸馏原料，

b) 如果来自步骤 a) 的粗蒸馏原料包含 2 重量%或更多的光气，则从来自步骤 a) 的粗蒸馏原料中分离光气，产生包含小于 2 重量%光气的粗蒸馏原料，

15 c) 在隔离壁蒸馏塔中把包含甲苯二异氰酸酯、有机溶剂和小于 2 重量%光气的粗蒸馏原料分离成至少四种产物馏分 P1-P4，其中:

P1 是富含光气的低沸物产物，

P2 是富含溶剂的产物，

P3 是富含高沸物的塔底馏分，和

20 P4 是甲苯二异氰酸酯产物流。

3. 权利要求 1 的方法，其中，富含光气的低沸物产物 P1 含有 20-50 重量%光气和其它低沸物、20-49 重量%溶剂，以及不可冷凝的气体。

4. 权利要求 1 的方法，其中，富含溶剂的产物馏分 P2 包含异氰酸酯浓度小于 100 ppm 重量和光气浓度小于 100 ppm 重量的溶剂。

25 5. 权利要求 1 的方法，其中，富含高沸物的塔底馏分 P3 含有甲苯二异氰酸酯和 0.5-15 重量%的高沸物。

6. 权利要求 1 的方法，其中，甲苯二异氰酸酯产品流馏分 P4 的甲苯二异氰酸酯浓度至少为 99.5%并包含小于 200 ppm 重量的溶剂和/或氯化芳香烃、小于 100 ppm 重量的可水解氯(HC)和小于 40 ppm 重量的酸。

30 7. 权利要求 1 的方法，其中，所述溶剂是邻二氯苯、对二氯苯、氯苯、甲苯、苯、硝基苯、苯甲醚和二甲苯的至少一种。

8. 权利要求 1 的方法, 其中, 在步骤 b) 中去除光气后, 在把粗蒸馏原料送入根据步骤 c) 的隔离壁蒸馏塔中之前, 从该粗蒸馏原料中部分去除溶剂。

9. 权利要求 8 的方法, 其中, 部分去除所述溶剂, 以产生含有 20-80 重量%甲苯二异氰酸酯的富含异氰酸酯的产物。

10. 权利要求 8 的方法, 其中, 来自步骤 b) 的粗蒸馏原料在部分去除溶剂之前预蒸发。

引入隔离壁蒸馏塔的提纯甲苯二异氰酸酯混合物的方法

相关专利申请的交叉参考

- 5 本申请根据 35 U. S. C. §119 (a)-(d) 要求 2002 年 6 月 14 日提交的欧洲专利申请 No. 02013460.7 的优先权。

技术领域

10 本申请涉及甲苯二异氰酸酯 (TDI) 回收和提纯方法的改进, 其使用隔离壁蒸馏塔从粗异氰酸酯物流中回收甲苯二异氰酸酯。此外, 可以设计提纯过程中所用的隔离壁蒸馏塔, 使其对于各种进料速度、组成和产品要求能够节能地操作。本发明的方法获益于实现更低的总制造成本的能力。

背景技术

15 本发明涉及一种方法, 其中在液相中的溶剂溶液存在下使甲苯二胺与光气反应, 或者其中甲苯二胺直接与在具有在所述反应的淬冷中所用溶剂的气相中的光气反应; 然后从所得的混合物中部分或完全除去过量的光气, 并把脱光气的粗蒸馏原料送入包括隔离壁蒸馏塔的分
20 馏过程中, 其中回收四种馏分:

1. 富含光气的低沸物, 其被回收并返回到脱光气或过量光气回收过程中,
2. 较纯的溶剂产物 (小于 100 ppm 重量的 TDI), 其然后在光气化作用或过量光气回收过程中重新使用,
- 25 3. 富含高沸物 (聚合的异氰酸酯, 可水解的含氯化合物 (HCC) 和其它非挥发性成分) 的塔底产物, 其送到残渣去除系统中进一步回收挥发性物质,
4. 甲苯二异氰酸酯产物流。

30 本发明涉及的技术领域是一种提纯甲苯二异氰酸酯 (TDI) 混合物的方法。TDI 混合物一般通过以下过程生产: 使甲苯与硝酸反应产生二硝基甲苯 (DNT), 氢化所得的二硝基甲苯 (DNT) 产生甲苯二胺 (TDA) 并使甲苯二胺 (TDA) 与光气反应产生甲苯二异氰酸酯 (TDI)。甲苯二异氰酸

酯(TDI)是一种市售物质,其在聚氨酯、聚脲和聚异氰脲酸酯聚合物的制备中特别有用,特别是在泡沫聚合物的制备中。

DE-A1-37 36 988 提出,通过在低于 150℃的温度下使溶解在惰性有机溶剂中的相应的单胺或多胺与也溶解在惰性有机溶剂中的光气反应,连续地制备了有机单异氰酸酯或多异氰酸酯。使胺和光气溶液混合并使其通过一个或多个反应塔,这些反应塔下面串联连接到下一个塔的上部并且总共有至少 10 个相互用孔板隔开的腔室,孔板的孔优选最大直径为 20 mm。

EP-A1-5 70 799 指出,通过二胺和光气的反应进行芳香族二异氰酸酯的生产。光气和二胺处于二胺沸腾温度以上的温度并且反应的平均接触时间为 0.5-5 秒。反应物连续通过处于 200-600℃的圆柱形反应空间,以完成反应并避免反混。然后把气体混合物冷却,以冷凝二异氰酸酯,并把温度保持在与所用的二胺相应的氨基甲酰氯的分解温度以上。把未冷凝的二异氰酸酯用惰性溶剂从气体混合物中洗出,并通过蒸馏回收惰性溶剂。

聚氨酯手册(Polyurethane Handbook) (Oertel, G. (编者), 聚氨酯手册, Munich, Germany: Hanser Publishers, 1985, 第 62-73 页)给出了生产甲苯二异氰酸酯的光气化作用和蒸馏过程的技术现状。在蒸馏过程中,溶剂作为溶剂塔的塔顶产物从粗 TDI 混合物中完全去除,并且该溶剂返回到光气化作用中或者返回到过量光气回收过程中。把来自溶剂塔的剩余粗异氰酸酯塔底物流送到预闪蒸器,其中获得两种产物:富集异氰酸酯的塔顶产物和富含残渣的塔底物流,后者送到残渣去除装置中。在残渣去除中,挥发分从该富含残渣的物流中排出并冷凝。然后把来自残渣去除的冷凝挥发分与来自预蒸发的冷凝塔顶产物一起混合并送入异氰酸酯塔中。在异氰酸酯塔中,产物异氰酸酯作为塔顶物流回收并且富含高沸物的塔底物流返回到预蒸发步骤中。该过程受到在一个溶剂塔中去除全部溶剂的事实限制。在已知较高温度不利地影响 TDI 产率时,全部溶剂的去除必须在较低的压力下进行以获得足够低的储槽(sump)温度以防产率损失,因此必须大的塔。

而且,异氰酸酯与残渣一起在加热区域的长停留时间导致更高的残渣形成比例。最后,在送到异氰酸酯塔之前的来自预蒸发的塔顶物

流的冷凝是低能量效率的。

在 Industrielle Aromatenchemie (Franck H.-G. 和 Stadelhofer J., Industrielle Aromatenchemie. Berlin, Germany: Springer Verlag, 1987, 第 253 页) 中, 描述了第二种现有技术方法。在所述方法中, 把粗 TDI-溶剂混合物送入两步预蒸发步骤中, 产生低沸点的塔顶蒸气产物和不含溶剂的富含残渣的塔底产物, 把后者送入残渣去除步骤中, 在残渣去除过程中, 挥发分从该富含残渣物流中排出并冷凝。把来自预蒸发的塔顶产物送入溶剂塔。在溶剂塔中, 溶剂作为塔顶产物完全排出, 并且使溶剂返回到光气化作用或过量光气回收过程中。把来自溶剂塔的其余粗异氰酸酯塔底物流与来自残渣去除过程的冷凝挥发分一起送入异氰酸酯塔中。在异氰酸酯塔中, 产物异氰酸酯作为塔顶物流回收, 并且富集高沸物 (聚合的异氰酸酯和可水解的含氯化合物 (HCC) 和其它非挥发分) 的塔底物流返回到预蒸发步骤中。该方法受在一个溶剂塔中必须去除全部溶剂这一事实限制。如在 Polyurethane Handbook 中所述的方法一样, 全部溶剂的去除需要在较低压力下操作, 以获得足够低的储槽温度, 以防产率损失, 导致溶剂塔较大。但是, 与前一种方法相比, 该方法实现了异氰酸酯与残渣在加热区域中的停留时间的缩短, 可能导致更低的残渣形成比例。而且, 因为没有到异氰酸酯塔中的蒸气原料的多余冷凝, 该方法将是能量效率更高。

从 Chem System's PERP Report for TDI/MDI (Chem Systems, Process Evaluation Research Planning TEI/MDI 98/99S8. Tarrytown, NY, USA: Chem Systems, 1999, 第 27-32) for TDI/MDI 可以得知, 粗 TDI 蒸馏进料产物的分馏可以用以下方式完成。通常, 把得自脱光气化步骤的液体产物送到预蒸发器中, 预蒸发器产生作为塔底产物的富含残渣的液相和作为塔顶产物的主要含有溶剂和异氰酸酯的气相产物。把得自预蒸发的塔底产物送到从反应残渣中去除挥发性化合物的过程 (残渣去除) 中。把在残渣去除阶段中去除的挥发性组分以及得自预蒸发器的气相产物送到溶剂塔中, 在这里完成异氰酸酯与蒸气的初始分离并去除任何残余的光气。所得的产物是富含光气的塔顶产物, 作为中间产物的较纯溶剂物流和富含异氰酸酯的塔底产物。光气物流然后返回到脱光气过程中或者返回到光气回收过程中。

溶剂产物然后用在光气化部分中以及在过量光气回收过程中。富含异氰酸酯的塔底产物然后送到第二个溶剂去除塔中，在这里去除残余溶剂。得自该步骤的塔顶溶剂产物在较纯时可以用在光气化或过量光气回收过程中，或者可以返回到主溶剂去除步骤中。把最后的无溶剂塔底异氰酸酯产物送到异氰酸酯塔中，产生异氰酸酯塔顶产物和富含残渣及可水解含氯化合物 (HCC) 的塔底产物，该塔底产物返回到预蒸发或返回到残渣去除步骤中。与在 Polyurethane Handbook 中所述的方法相比，该方法与 Industrielle Aromatenchemie 中所述的方法一样实现了异氰酸酯与残渣一起在加热区域中停留时间的缩短，可能导致更低的残渣形成比例。此外，与在 Industrielle Aromatenchemie 中所述的方法一样，因为没有到异氰酸酯塔中的蒸气进料的多余冷凝，该方法比在 Polyurethane Handbook 中公开的方法能量效率更高。该方法保持了附加的优点：即溶剂去除在两个步骤中完成。通过利用比异氰酸酯更低沸点的溶剂，大多数溶剂可以在更高的压力下排出，所以，减少了溶剂排出必须的资本费用。另外，使用两个溶剂排出步骤增加了操作灵活性。但是，第三个塔的存在增加了该方法的复杂性。

在分馏中，有时希望把多组分原料流分成一些在产物流中含有希望组分的各种馏分的物流。对于一个原料流和两个产品流的情况，通过馏出物或塔底物流引出可以实现分离。通过对馏出物或塔底物流重复两产物流过程可以实现进一步的分离。但是，附加的塔的引入需要相应数量的重沸器和冷凝器。该要求又转而要求附加的运行成本，因为要重复进行冷凝和重沸过程。现有技术中可以发现许多文献记载降低从多组分原料流中分离若干馏分的过程中降低投资和运行成本的努力。最低能量消耗的基准已经由古老且众所周知的 PETLYUK 系统建立 (Agrawal, R 和 Fidkowski, Z, Are Thermally Coupled Distillation Columns Always Thermo-dynamically More Efficient for Ternary distillations?, Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, 37, 第 3444-3454 页)。在这种配置中，使用来自主塔的汽提部分的分离蒸气流和来自主塔的精馏部分的分离液体流，初步分馏塔把原料分成两个物流。从初步分馏塔排出的所得蒸气和液体物流分别富含轻组分和重组分。这两种半加工 (semi-processed) 物流然后回到主塔中。这种配置提供一个优

点，即允许主分馏塔提高侧线抽出馏分的纯度。而主分馏塔还提供具有更好质量原料的汽体部分和精馏部分。组合效果是非常有效地使用蒸气/液体运输量产生三种产物流。

5 US-A-2, 471, 134 说明了 Petyluk 方法的一种改进，提出通过沿着塔的中心部分直立一个隔板把初步分馏和主塔组合成一个分馏单元。该塔装有一个塔顶冷凝器和一个塔底重沸器。

10 根据 US-A-2, 471, 134 的隔离壁蒸馏塔是垂直柱型分馏塔，装有重沸器和冷凝器，它通过在塔的中间部分使用中心隔板分成四个不同的塔部分。这些部分是共用的塔底(汽提)和塔顶(精馏)部分，和在塔

10 中间部分的通过隔离壁分开的初步分馏部分和主分馏部分。多组分混合物送入初步分馏部分中，塔顶产物从共用的精馏部分取出，塔底产物从共用的汽提部分取出，中间产物流作为侧流产物从主分馏部分取出。

15 这种隔离壁蒸馏塔在克服 PETLYUK 系统中的静压缺陷方面是有效的，同时，它通过只有一个共用的外壳而降低投资费用。在 US-A-2, 471, 134 中公开的隔离壁蒸馏塔已经在若干过程中发现用途。

一般来说，TDI 回收方法的发展已经导致基建投资减小、更大的能量效率、改善的产品产率。但是，能量消耗、基建投资和产品产率仍然不够。

20

发明内容

在本发明中，隔离壁蒸馏塔在较复杂的 TDI 蒸馏方法中的使用可以出乎意料地减少完成该方法所需的能量并且同时降低投资费用。而且，本发明提供缩短产物与高沸物馏分一起保持在加热区中的停留时间的可能性，这随后导致更好的产品产率。

25

附图说明

图 1 是隔离壁分馏塔的示意图；

30 图 2 是与进行预蒸发的装置组合使用的隔离壁蒸馏塔流动示意图；

图 3 是没有预蒸发进行初步分馏的流动示意图。

除非另外明确说明，本文所有的数字范围、量、值和百分比如在

以下的说明书部分中用于材料量、反应时间和温度、分子量的值等可以读作如同前面有词“约”一样，即使词“约”没有明确与所述值、量或范围一起出现。

5 本发明涉及一种从包含甲苯二异氰酸酯、有机溶剂和小于2重量%的光气的粗蒸馏原料中提纯甲苯二异氰酸酯的方法，即在隔离壁蒸馏塔中把粗蒸馏原料分离成至少四种产物馏分P1-P4，其中：

P1是富含光气的低沸物产物，

P2是富含溶剂的产物，

P3是富含高沸物的塔底馏分，和

10 P4是甲苯二异氰酸酯产物流。

本发明还涉及一种生产甲苯二异氰酸酯的方法，其包括以下步骤：

a) 使甲苯二胺与光气反应，产生粗蒸馏原料，

15 b) 如果来自步骤a)的粗蒸馏原料包含2重量%或更多的光气，则从来自步骤a)的粗蒸馏原料中分离光气，产生包含小于2重量%光气的粗蒸馏原料，

c) 在隔离壁蒸馏塔中把包含甲苯二异氰酸酯、有机溶剂和小于2重量%光气的粗蒸馏原料分离成至少四种产物馏分P1-P4，其中：

20 P1是富含光气的低沸物产物，

P2是富含溶剂的产物，

P3是富含高沸物的塔底馏分，和

P4是甲苯二异氰酸酯产物流。

25 优选地，本发明涉及一种从包含甲苯二异氰酸酯、有机溶剂和小于2重量%光气的粗蒸馏原料中提纯甲苯二异氰酸酯的方法，即在隔离壁蒸馏塔中把粗蒸馏原料分离成四种产物馏分P1-P4，其中：

P1是富含光气的低沸物产物，

P2是富含溶剂的产物，

P3是富含高沸物的塔底馏分，和

30 P4是甲苯二异氰酸酯产物流。

优选地，本发明还涉及一种生产甲苯二异氰酸酯的方法，其包括以下步骤：

- a) 使甲苯二胺与光气反应，产生粗蒸馏原料，
- b) 如果来自步骤 a) 的粗蒸馏原料包含 2 重量%或更多的光气，则从来自步骤 a) 的粗蒸馏原料中分离光气，产生包含小于 2 重量%光气的粗蒸馏原料，
- 5 c) 在隔离壁蒸馏塔中把包含甲苯二异氰酸酯、有机溶剂和小于 2 重量%光气的粗蒸馏原料分离成四种产物馏分 P1-P4，其中：
- P1 是富含光气的低沸物产物，
- P2 是富含溶剂的产物，
- P3 是富含高沸物的塔底馏分，和
- 10 P4 是甲苯二异氰酸酯产物流。

根据现有技术进行步骤 a) 的光气化作用。在液相中的溶剂溶液存在下使甲苯二胺与光气反应，或者与在带有所述反应淬冷中所用的溶剂的气相中的光气直接反应。所得的反应混合物优选的组成为 5-40 重量%甲苯二异氰酸酯、1-2 重量%氯化氢、1-5 重量%光气、0.1-2 重量%高沸物(聚合的异氰酸酯，可水解的含氯化合物(HCC))，其余为溶剂。可水解的含氯化合物一般定义为其中可以获得的氯是“松散”结合的化合物。这些化合物的典型实例是以下物质： $\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NCO})_2$ 和 $(\text{CH}_3\text{NCOCl})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NCO})$ 。

15

可水解含氯化合物的含量一般通过以下过程确定：使样品中可以获得的可水解氯与热水-乙醇溶液反应产生氯化氢，随后滴定以确定可水解的氯浓度。该值一般报告为重量分数的可水解氯”(HC1)。

20

氯化的芳香烃是其中氯被紧密结合的物质。这样的化合物的典型实例是常见的溶剂邻二氯苯和氯苯及相关的化合物。

在反应后，如果反应混合物(粗蒸馏原料)包含 2 重量%或更多的光气，则把所得的反应混合物送入分离步骤 b) 中。在该分离步骤中，至少部分去除过量的光气，产生包含小于 2 重量%光气的粗蒸馏原料。可以使用许多不同的方法或其组合进行光气的分离。这些方法的实例是简单的气/液闪蒸分离，用或不用提高温度或降低压力、气提、蒸馏等。

25

然后根据步骤 c) 把所得的包含小于 2 重量%光气的粗蒸馏原料送入隔离壁蒸馏塔中并分离成四种馏分(P1-P4)。

30

产物馏分 P1 是富含光气的低沸物产物，优选包含 20-50 重量%光气和其它低沸物如氯苯、四氯甲烷、三氯甲烷和二氯甲烷，20-49 重量

%溶剂，其余为不可冷凝的气体，即空气、氯化氢等。可冷凝的物质优选回收并返回到脱光气作用或过量光气回收过程中。

产物馏分 P2 是富含溶剂的产物，其然后优选重新用在光气化作用或过量光气回收过程中。馏分 P2 优选包含异氰酸酯浓度和光气浓度分别小于 100 ppm 重量的溶剂。

产物馏分 P3 是富含高沸物的塔底产物，其优选送到残渣去除系统中，进一步回收挥发分。馏分 P3 优选含有 0.5-15 重量%高沸物(聚合的异氰酸酯、可水解的含氯化合物(HCC)和其它非挥发分)，其余为甲苯二异氰酸酯。

产物馏分 P4 是异氰酸酯产物流。馏分 P4 优选含有小于 200 ppm 重量溶剂和/或氯化的芳香烃(总量)，小于 100 ppm 重量计的可水解氯(HC)，小于 40 ppm 重量计的酸，并且甲苯二异氰酸酯浓度至少为 99.5 重量%。

此外，获得任选的富含中等沸点物质的产物流，其被处理或进一步加工，以回收溶剂和/或 TDI。中等沸点物质的实例是三氯苯和异氰合甲苯(isocyanatotoluene)。

如本文所用的，除非另外明确指出，低沸物产物或馏分是指沸腾温度低于溶剂的产物或馏分。高沸物产物或馏分是指沸腾温度高于 TDI 的产物或馏分。

包含隔离壁蒸馏塔的分流方法可以成功用于从部分或全部脱光气的 TDI 反应产物中生产四种主要产物流，所述 TDI 反应产物得自在溶剂溶液存在下甲苯二胺与光气的反应或者得自在具有反应后的淬冷中所用溶剂的气相中进行的该反应。所得的蒸馏原料含有光气和其它低沸点组分、溶剂、甲苯二异氰酸酯、可水解含氯化合物和高沸点残渣。四种产物是富含光气的低沸物产物 P1，其被回收并返回到脱光气或过量光气回收过程中；较纯的溶剂产物 P2，其然后在光气化或过量光气回收过程中重新使用；富含高沸物(聚合的异氰酸酯、可水解含氯化合物和其它非挥发分)的塔底产物 P3，其被送到残渣去除系统中进一步回收挥发分；和异氰酸酯产物流 P4。所用的溶剂可以是任何合适的溶剂，优选为邻二氯苯、对二氯苯、氯苯、甲苯、苯、硝基苯、苯甲醚、二甲苯或其任何混合物。根据反应条件，可以获得在粗蒸馏原料中不同的 TDI 浓度。

根据本发明的方法在隔离壁蒸馏塔中进行，如图 1 中所示的。这种隔离壁蒸馏塔至少装有一个重沸器和一个冷凝器。重沸器可以是在化学工业中常用的任何标准类型，包括部分降膜蒸发器、强制循环蒸发器、液池(釜)蒸发器、自然循环蒸发器等。冷凝器可以是在化学工业中常用的任何类型，包括顺流和逆流(knockback 冷凝器)。所述塔可以装备在化学工业中常用的任何传质内部构件。这些构件部分地包括筛板、浮阀塔板、固定浮阀塔板以及规整的或随机的蒸馏填料。

在本发明的一个实施方案中(图 1)，把粗蒸馏原料直接送入隔离壁蒸馏塔中，产生四种产物馏分和产物流 P1-P4。在该实施方案中，粗蒸馏原料的 TDI 浓度优选为 20-60 重量%，更优选为 25-50 重量%，最优选为 30-40 重量%。

在本发明的第二个实施方案中，使用标准蒸馏技术的单独的另一个初步分馏塔被用来在粗蒸馏原料送入隔离壁蒸馏塔之前从粗蒸馏原料中去除一部分溶剂。在该步骤中，优选进行溶剂的部分去除以产生含有 20-80 重量%TDI，优选范围为 25-60 重量%TDI 的富异氰酸酯产物。由该附加的初步分馏步骤所得的产物是富含光气的低沸物馏分、溶剂馏分，以及异氰酸酯和富含高沸物的塔底产物。

用如图 2 所示的设备中的预蒸发可以进行所述附加的初步分馏。该初步分馏步骤利用了比异氰酸酯沸点低的溶剂，使得大部分溶剂在较高压力下被去除，所以，减少了溶剂去除所需的投资成本。在该实施方案中的粗蒸馏原料具有 5-40 重量%的优选异氰酸酯浓度，最优选为 8-30 重量%。预蒸发优选在 120-190℃进行。附加的初步分馏优选的操作方式为使塔底产物的温度为 120-190℃。

附加的初步分馏也可以在如图 3 所示的设备中没有预蒸发来进行。在该方法的这种实施方案中，把粗蒸馏原料以液相形式引入到初步溶剂去除步骤中。在粗蒸馏原料中的异氰酸酯浓度优选为 5-40 重量%，更优选为 8-30 重量%。分馏优选的操作方式为使得塔底产物温度为 120-190℃。

下面参考附图更详细描述本发明，其中

图 1 表示用在 TDI 混合物提纯方法中的隔离壁蒸馏塔的示意图，

图 2 表示根据本发明的一个优选的实施方案的流动示意图，其中，一部分溶剂在有预蒸发的附加初步分馏塔中被去除，

图3表示根据本发明的一个优选的实施方案的流动示意图,其中,一部分溶剂在没有预蒸发的附加初步分馏塔中被去除。

图1表示隔离壁蒸馏塔1,其装有重沸器2、冷凝器3、隔离壁4和传质内部构件5。

5 隔离壁蒸馏塔1被分成四个不同的操作区,其中引入原料A的初步分馏区20,具有高沸物产物P3的气提区22,具有异氰酸酯产物P4的主分馏区26,和具有气相低沸物产物P1和液相溶剂产物P2的精馏区24。初步分馏区20和主分馏区26并排位于隔离壁蒸馏塔1中,并用隔离壁4分开这两个区。

10

初步分馏区

把粗蒸馏原料A送入初步分馏区20中,其中,它被分成两个物流,富含残渣和可水解含氯化合物(HCC)液体TDI物流B和富含溶剂与低沸物的蒸气流C。该分离受两个物流影响,一个是液体D,一个是蒸气E。
15 含有溶剂和TDI的液体流D从精馏区进入初步分馏区。含有TDI和HCC的蒸气流E从气提区进入初步分馏区。

气提区

来自初步分馏区20的液体产物B以及来自主分馏区的含TDI和HCC的液体产物F进入气提区22的上部。在物流R中由重沸器2产生的蒸气G导致中间组分与重组分分离。所得的含有高沸物的富含残渣的液体作为塔底产物流P3被送走。设计该塔的操作压力,使得在重沸器中达到的温度优选为140-190℃。富含TDI的蒸气流E和H分别被
20 送到初步分馏区和主分馏区。蒸气流到初步分馏区和主分馏区的分配
25 受各个塔截面中的固有压力降影响。

精馏区

来自初步分馏区20的富含低沸物的蒸气产物C和来自主分馏区26的I都含有中间产物以及低沸点组分,它们在下部进入精馏区24。把
30 来自精馏区24的蒸气产物J送入冷凝器3,然后把冷凝器产生的一部分冷凝产物作为回流K返回到精馏区24的上部,导致轻组分与中间组分的分离。冷凝器液体产物的余下部分被送走,作为溶剂产物流P2。

来自冷凝器的未冷凝蒸气产物是低沸物产物流 P1。在塔内的内部回流产生液体流。该液体流主要含有溶剂和 TDI，被分成分别送到主分馏区 26 和初步分馏区 20 的物流 L 和 D。控制这些液体流的比例分配，以获得要求的产品质量。

5

主分馏区

来自气提区的富含 TDI 的蒸气产物流 H 从底部进入主分馏区 26。来自精馏区 24 的一部分液体产物 L 从顶部进入主分馏区 26。所得的分馏过程产生三种产物：到精馏区 24 的蒸气原料 I、到气提区 22 的液体原料 F 和含有希望质量的异氰酸酯产品的侧馏分产物 P4。

图 2 表示流动示意图，其中，一部分溶剂在有预蒸发的附加初步分馏塔 8 中被去除。附加初步分馏塔 8 装有重沸器 6 和冷凝器 7。

在热交换器 9 中，把粗蒸馏原料 A 与来自隔离壁蒸馏塔 1 的富含高沸物的液相 P3 混合并蒸发，产生被送到初步分馏塔 8 中的蒸气产物 M，以及富含残渣的液体塔底产物 T，其被送到残渣去除过程中（在图 2 中未示出）。蒸气相 M 以及在残渣去除系统中回收的含有挥发分的液体流 S 然后在初步分馏塔 8 中被分馏，以获得光气和富含低沸物的物流 N；含有小于 100 ppm 重量计的异氰酸酯的接近纯的溶剂产物 O；和富含异氰酸酯的塔底产物 Q。溶剂馏分 O 优选重新用在光气化作用或过量光气回收步骤中。随后的富含异氰酸酯的塔底产物然后引入到隔离壁蒸馏塔 1 中，产生产物流 P1-P4。在该实施方案中，来自隔离壁蒸馏塔的富含高沸物的产物流 P3 返回到预蒸发步骤中（热交换器 9）。在该实施方案中，在初步分馏塔 8 中的初步溶剂去除允许减少含高沸点物质在加热区中的停留时间，获得更好的产品产率。

图 3 表示流动示意图，其中，一部分溶剂在没有预蒸发的附加初步分馏塔 8 中被去除。

把粗蒸馏原料 A 以液相形式引入到初步溶剂去除步骤中（附加的初步分馏塔 8）。然后把粗蒸馏原料 A 以及在残渣去除系统中回收的含有挥发分的液体流 S 分馏以获得富含光气和低沸物的物流 N；含有小于 100 ppm 重量异氰酸酯的接近纯的溶剂产物 O；和含有几乎所有的得自反应的残渣的富含异氰酸酯的塔底产物 Q。溶剂馏分 O 优选重新用在光气化作用或过量光气回收步骤中。然后把随后产生富含异氰酸酯的塔

底产物 Q 引入到隔离壁蒸馏塔 1 中，产生物流 P1-P4，并且把 P3 送入残渣去除系统中。所得的方法实现了较低的能量要求，代价是含有高沸物的混合物在加热区内停留时间较长，因此降低了产品产率。

5

实施例

实施例 1

在图 1 所示类型的隔离壁蒸馏塔 1 中进行实施例 1。

把含有 1000 kg/h 甲苯二异氰酸酯的粗反应混合物完全脱光气，并把脱光气的反应产物与来自工艺来源（即洗涤器、真空系统等）的溶剂和由残渣去除回收的挥发分混合，获得温度为 138℃ 的粗蒸馏原料 A，其在大气压下处于液相。该粗蒸馏原料 A 具有以下按重量计的组成：39.59% 甲苯二异氰酸酯 (TDI)、0.61% TDI-残渣、0.06% 可水解含氯化合物 (HCC)、0.04% 低沸物和不可冷凝物，其余为邻二氯苯。把该粗蒸馏原料 A 引入到填充的隔离壁蒸馏塔 1 中，塔 1 装有单一的冷凝器 3 和降膜重沸器 2，以及规整蒸馏填料 5。隔离壁蒸馏塔 1 在精馏区中有 7 个理论级、在气提区有 7 个理论级和具有隔离壁 4 的中心分馏区，获得分别具有 21 个理论级的初步分馏区和主分馏区。粗蒸馏原料 A 在进入隔离壁蒸馏塔时部分蒸发，因为隔离壁蒸馏塔 1 在低于粗蒸馏原料流 A 的饱和压力的压力下运行。所得的液体与取自精馏区液体流 D 合并送入到初步分馏区中的填料 5 顶部，其然后经过初始的初步分馏，该初步分馏被到初步分馏区顶部的液体和从气提区进入底部的蒸气 E 促进。把从闪蒸原料获得的蒸气与来自初步分馏区的蒸气产物 C 混合。把该物流 C 送入精馏区。

把来自初步分馏区的液体产物 B 以及来自主分馏区的液体产物 F 送到气提区。隔离壁蒸馏塔 1 在冷凝器 3 中用约 118 mbar 的压力运行，系统的压力降为 36 mbar。这使得排出重沸器 2 的蒸气 G 中按 10% 蒸发的温度为 180℃。控制从塔的储池中的排出速度，以实现在储池产物 P3 中 10 重量% 的残渣浓度。所得的储池产物 P3 的流量为 153 kg/h 并且组成为 10% 的残渣、0.8% 的可水解含氯化合物 (HCC)、其余为 TDI。来自重沸器 2 的蒸气 G 进入气提区。把所得的蒸气产物 E 和 H 分别送入初步分馏区和主分馏区。

把来自初步分馏区和主分馏区的蒸气产物 C 和 I 送入精馏区。冷

凝器 3 在 118 mbar 下运行, 并且蒸气 P1 的气体排出温度为 58℃。有大约 1.6 kg/h 的未冷凝蒸气和不可冷凝物(物流 P1), 组成为 34 重量%溶剂、其余为不可冷凝物。冷凝的液体一部分返回到塔中作为回流 K, 以获得希望的溶剂质量。在该实施方案中, 保持 1.04 的回流比以获得

5 1854 kg/h 的邻二氯苯溶剂, 其 TDI 浓度为 10 ppm 重量(物流 P2)。回流 K 产生塔中的内部回流, 产生来自精馏区的液体产物, 其通常分成两个馏分(D 和 L)。但是, 在这种情况下, 没有从精馏区到初步分馏区的液体原料(D=0 kg/h)。

把来自精馏区的液体产物 L 送入主分馏区, 其中, 使用来自气提

10 区的蒸气原料 H 进行最后的分馏, 以获得要求质量的异氰酸酯产物 P4。操作侧馏分排出, 以获得 1.09:1 的内部回流与侧馏分产物的比值。这产生约 1000 kg/hr 的产物 P4, 其没有溶剂, 可水解氯(HC)浓度小于 70 ppm 并且产品质量大于 99.95%。

这种情况的具体能量用量为 0.38 kW-h/kg TDI。与在 Polymer

15 Handbook 中所述的现有技术相比, 这代表节能 23%, 与在 Industrielle Aromatencheme 中所述的现有技术相比, 这代表节能 22.0%。没有进行与 Chem System' PERP Report for TDI/MDI 中所述的现有技术相比较, 因为在粗蒸馏原料 A 中的低溶剂浓度不需要三塔系统。

20

实施例 2

在如图 2 中所示的包括带有在热交换器 9 的预蒸发的初步溶剂去除步骤(初步分馏塔 8)和隔离壁蒸馏塔 1 的蒸馏系统中进行实施例 2。

把粗反应混合物完全脱光气, 并把脱光气的反应产物与来自工艺

25 来源(即洗涤器、真空系统等)的溶剂混合, 以获得温度约 152℃的含有 1250 kg/h 甲苯异氰酸酯的粗蒸馏原料 A, 其在大气压下处于液相。该粗蒸馏原料 A 具有以下按重量计的组成: 9.74% 甲苯二异氰酸酯(TDI)、0.17%TDI-残渣、0.005%可水解含氯化物(HCC)、0.01%低沸物和不可冷凝物, 其余为邻二氯苯。把该粗蒸馏原料 A 与来自隔离壁

30 蒸馏塔 1 的塔底产物 P3 一起送入蒸发器(热交换器 9)中。P3 的温度约为 180℃并且饱和压力约为 140 mbar。P3 的质量流量为 167 kg/h 并且组成为 0.16%的残渣、0.85%的 HCC、其余为 TDI。在蒸发器 9 中,

大多数液体原料被蒸发并且作为蒸气流 M 送入初步分馏塔 8 中。把来自蒸发器 9 的富含残渣的塔底产物 T 送入残渣去除系统中。蒸发器的操作温度和压力为 134℃和 131 mbar。物流 M 的流量为 12778 kg/h 并且重量组成为 0.01%的低沸物和惰性物质、10.2%的 TDI、2 ppm 的残渣、0.01%的 HCC，其余为邻二氯苯(ODB)。物流 T 的流量为 222 kg/h 并且组成为 10%的残渣、0.11%的可水解含氯化物(HCC)、39.6%的 ODB，其余为 TDI。

初步分馏塔 8 装有单一的冷凝器 7 和单一的重沸器 6。其具有 15 个理论级，蒸气原料 M 到底部传质级。把含有来自残渣去除系统的回收挥发分的液体原料 S 送到初步分馏塔 8 的储池中。物流 S 的温度为 40℃并且按重量计的组成为 0.09%的可水解含氯化物(HCC)、0.01%的残渣、43.36%的 ODB、其余为 TDI。初步分馏塔 8 的顶部压力为 120 mbar 并且在塔系统上的压力降为 15 mbar。冷凝器 7 在 67℃运行，产生约 3 kg/h 的蒸气相产物 N，其组成为 54%的不可冷凝物、46%的低沸点可冷凝物和溶剂。把物流 N 进一步加工并把回收的可冷凝物返回到光气化作用或光气回收过程中。设计初步分馏塔 8 以便在冷凝器 7 与溶剂侧馏分之间提供 2 个理论级，以产生贫低沸物(即光气)的溶剂物流 O。初步分馏塔 8 用 0.3 的回流比操作，以获得溶剂产物 O 中 TDI 浓度小于 10 ppm 重量，其余为 ODB。物流 O 的流量为 10473 kg/h 并且用在光气化作用或光气回收过程中。来自初步分馏塔 8 的塔底产物 Q 的流量为 2502 kg/h 并且按重量计的组成为 43.36% ODB、0.01%的残渣和 0.08%的可水解含氯化物(HCC)，其余为 TDI。

把物流 Q 送到根据图 1 和 2 的隔离壁蒸馏塔 1 中，其装有单一的冷凝器 3 和降膜重沸器 2，以及规整蒸馏填料 5。该塔在精馏区有 7 个理论级、在气提区有 7 个理论级和具有隔离壁 4 的中心分馏区，获得分别具有 21 个理论级的初步分馏区和主分馏区。

隔离壁蒸馏塔 1 在冷凝器 3 中用约 105 mbar 的压力运行，系统的压力降为 36 mbar。这使得排出重沸器 2 的蒸气 G 中按 10%蒸发的温度为 180℃。控制从隔离壁蒸馏塔 1 的储池中的排出速度，以实现储池产物 P3 的流量为 167 kg/h。

冷凝器 3 在 105 mbar 下运行，并且蒸气 P1 的气体排出温度为 83℃。有大约 1 kg/h 的未冷凝蒸气和不可冷凝物(物流 P1)，组成为 76

重量%溶剂、其余为不可冷凝物。冷凝的液体一部分返回到塔中作为回流 K，以获得希望的溶剂质量。在该实施方案中，保持 1.94 的回流比以获得 1084 kg/h 的邻二氯苯溶剂，其 TDI 浓度为 10 ppm 重量(物流 P2)。回流 K 在隔离壁蒸馏塔 1 中产生内部回流，产生来自精馏区的液体产物，其通常分成两个馏分(D 和 L)。在这种情况下，D:L 的分流比为 1:19。把来自精馏区的液体产物 L 送入主分馏区，其中，使用来自气提区的蒸气原料 H 进行最后的分馏，以获得要求质量的异氰酸酯产物 P4。操作侧馏分，以获得 0.56:1 的内部回流与侧馏分产物的比值。这产生约 1250 kg/hr 的产物 P4，其没有溶剂，可水解氯(HC)浓度小于 70 ppm 并且产品质量大于 99.95%。

这种情况的具体能量用量为 1.047 kW-h/kg TDI。与在 Polymer Handbook 中所述的现有技术相比，这表示节能 7%，与在 Industrielle Aromatencheme 中所述的现有技术相比，这表示节能 9%。与 Chem System' PERP Report for TDI/MDI 中所述的现有技术相比，这表示节能 7%。

实施例 3

在如图 3 中所示的包括没有预蒸发的初步溶剂去除步骤(初步分馏塔 8)和隔离壁蒸馏塔 1 的蒸馏系统中进行实施例 3。

把粗反应混合物完全脱光气，并把脱光气的反应产物与来自工艺来源(即洗涤器、真空系统等)的溶剂混合，以获得温度约 148℃的含有 1250 kg/h 甲苯异氰酸酯的粗蒸馏原料 A，其在大气压下处于液相。该粗蒸馏原料 A 具有以下按重量计的组成：23.4%甲苯二异氰酸酯(TDI)、0.41%TDI-残渣、0.015%可水解含氯化物(HCC)、0.03%低沸物和不可冷凝物，其余为氯苯。把该粗蒸馏原料 A 与来自残渣去除过程的挥发分物质 S 一起送入初步分馏塔 8 中。

初步分馏塔 8 有 11 个理论级，液体原料 A 和 S 到从底部传质级计算的第二级中。物流 S 的温度为 38℃并且按重量计的组成为 0.63%的可水解含氯化物(HCC)、0.12%的残渣、其余为 TDI。初步分馏塔 8 的顶部压力为 130 mbar 并且在塔系统上的压力降为 12 mbar。冷凝器 7 在 50.7℃运行，产生约 7 kg/h 的蒸气相产物 N，其组成为 22%的不可冷凝物、78%的低沸点可冷凝物和溶剂。把物流 N 进一步加工并把回

收的可冷凝物返回到光气化作用或光气回收过程中。设计初步分馏塔 8 以便在冷凝器 7 与溶剂侧馏分之间提供两个理论级，以产生贫低沸物（即光气）的溶剂产物（物流 0）。初步分馏塔 8 用 0.04 的回流比操作。溶剂产物流 0 的流量为 3072 kg/h 且重量组成为 10 ppm 的 TDI，其余为氯苯。物流 0 用在光气化作用或光气化回收过程中。来自初步分馏塔 8 的塔底产物 Q 的流量为 2455 kg/h 并且按重量计的组成为 40% 氯苯、0.01% 的残渣和 0.08% 的可水解含氯化合物 (HCC)，其余为 TDI。

把物流 Q 送到根据图 1 和 3 的隔离壁蒸馏塔 1 中，其装有单一的冷凝器 3 和降膜重沸器 2，以及规整蒸馏填料 5。该塔在精馏区有 3 个理论级、在气提区有 7 个理论级和具有隔离壁 4 的中心分馏区，获得具有 8 个理论级的初步分馏区和主分馏区。

隔离壁蒸馏塔 1 在冷凝器 3 中用约 107 mbar 的压力运行，系统的压力降为 19 mbar。这使得排出重沸器 2 的蒸气 G 中按 10% 蒸发的温度为 180℃。控制从隔离壁蒸馏塔 1 的储池中的排出速度，以实现储池产物 P3 的流量为 222 kg/h。

冷凝器 3 在 105 mbar 下运行，并且蒸气 P1 的气体排出温度为 46℃。有大约 1 kg/h 的未冷凝蒸气和不可冷凝物（物流 P1），组成为 76 重量% 溶剂、其余为不可冷凝物。冷凝的液体一部分返回到塔中作为回流 K，以获得希望的溶剂质量。在该实施方案中，保持 2.19 的回流比以获得 981 kg/h 的氯苯溶剂，其 TDI 浓度为 10 ppm 重量（物流 P2）。回流 K 在隔离壁蒸馏塔中产生内部回流，产生来自精馏区的液体产物，其通常分成两个馏分 D 和 L。在这种情况下，D:L 的分流比为 1:19。把来自精馏区的液体产物 L 送入主分馏区，其中，使用来自气提区的蒸气原料 H 进行最后的分馏，以获得要求质量的异氰酸酯产物 P4。操作侧馏分，以获得 0.70:1 的内部回流与侧馏分产物的比值。这产生约 1250 kg/hr 的产物 P4，其没有溶剂，HC 浓度小于 70 ppm 并且产品质量大于 99.95%。

这种情况的具体能量用量为 0.42 kW-h/kg TDI。与在 Polymer Handbook 中所述的现有技术相比，这表示节能 19%，与在 Industrielle Aromatencheme 中所述的现有技术相比，这表示节能 26%。与 Chem System' PERP Report for TDI/MDI 中所述的现有技术相比，这表示节能 30%。

虽然为了说明的目的在前面详细描述了本发明，但是应当理解，这样的细节仅用于说明的目的，并且本领域技术人员可以进行一些变化而不脱离由权利要求所限定的本发明的实质和范围。

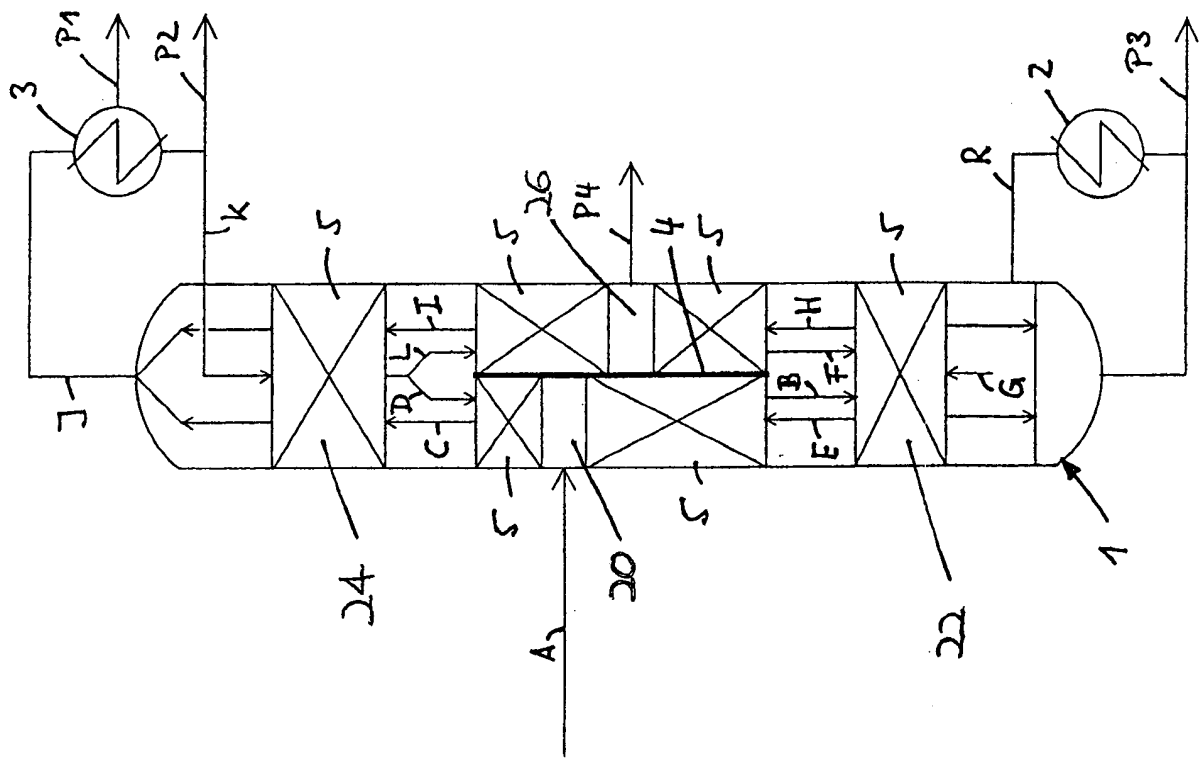


图 1

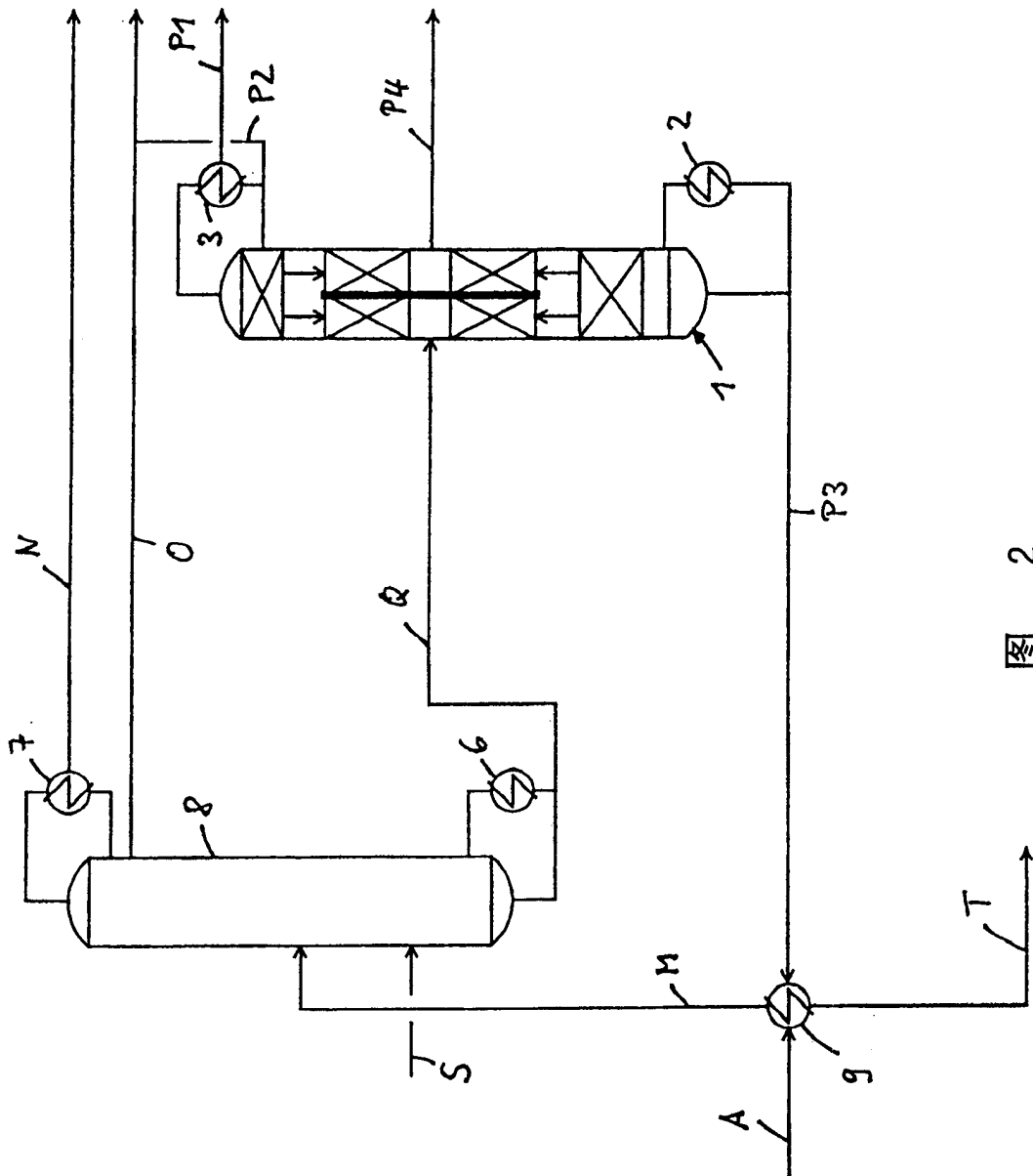


图 2

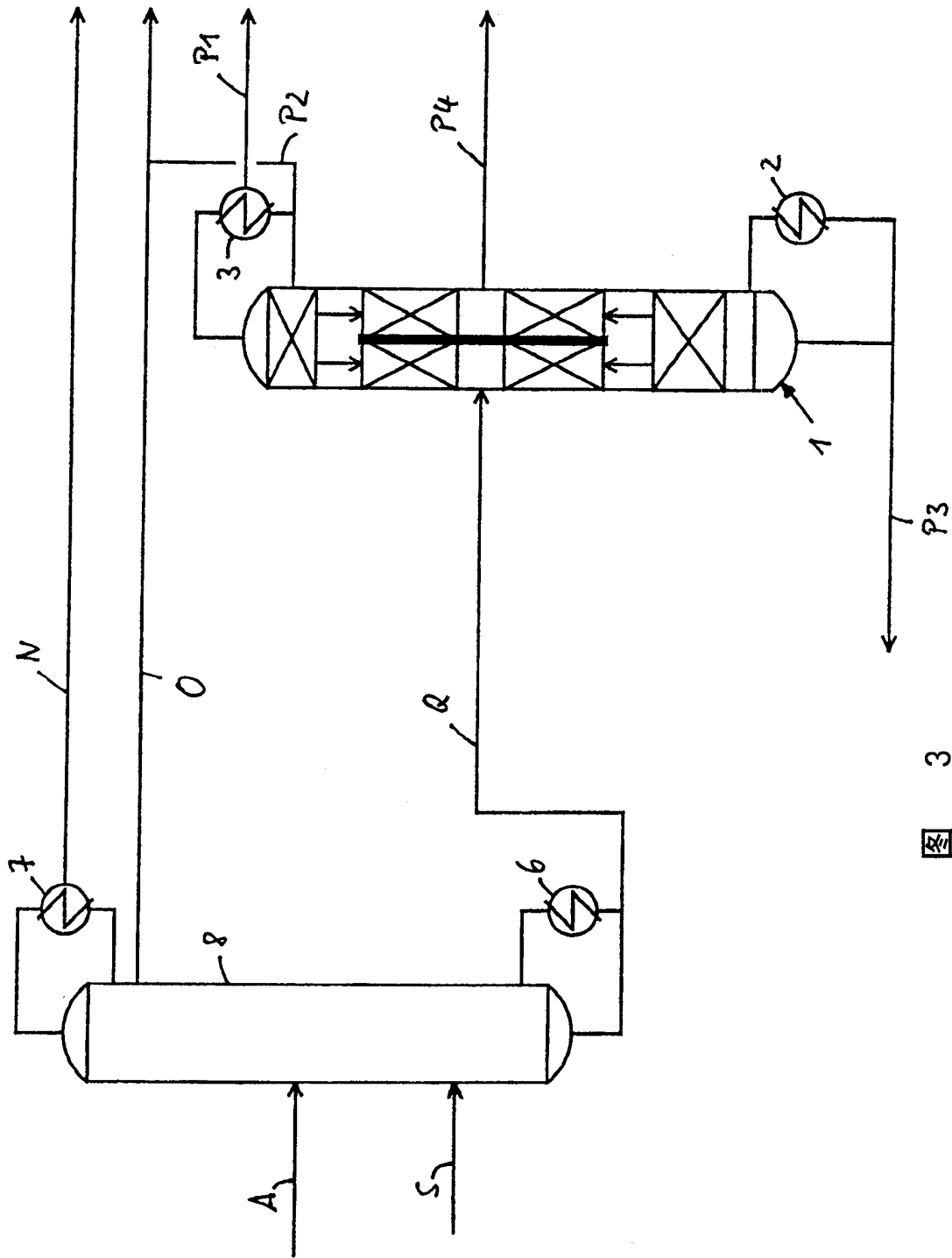


图 3