



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106470970 B

(45)授权公告日 2019.11.12

(21)申请号 201580034183.1

K-G. 格鲁纳 V. 哈特耶斯

(22)申请日 2015.06.22

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106470970 A

代理人 刘维升 万雪松

(43)申请公布日 2017.03.01

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

14173580.3 2014.06.24 EP

C07C 209/78(2006.01)

C07C 211/50(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.12.23

(56)对比文件

US 4914236 A, 1990.04.03,

US 4914236 A, 1990.04.03,

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/063934 2015.06.22

WO 2012088671 A1, 2012.07.05,

EP 0283757 A1, 1988.09.28,

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2015/197527 DE 2015.12.30

US 4924028 A, 1990.05.08,

CN 1721389 A, 2006.01.18,

CN 101801910 A, 2010.08.11,

(73)专利权人 科思创德国股份有限公司

地址 德国勒沃库森

审查员 杨莹

(72)发明人 T. 克瑙夫 S. 韦尔肖芬

权利要求书4页 说明书19页 附图2页

(54)发明名称

用于制备二苯基甲烷系列的二胺和多胺的方法

(57)摘要

本发明涉及用于制备二苯基甲烷系列的二胺和多胺(MDA)的方法、用于制备MDA的设备、和操作用于制备MDA的设备的方法。本发明能够通过个别设备段的所谓的循环模式而在所耗费的时间方面、以及还任选在能源和材料消耗方面优化MDA方法的操作过程中的生产停工。在中断该方法或中断个别设备段的操作的过程中,不将甲醛引入反应中,并以所谓的循环模式操作未受检查、修理或清洁措施影响的设备段。由此,尤其实现的是在进行措施的时间内仅需要将受到影响的设备段停机,这在方法的生产率和经济性、以及所制备的产物的品质方面是有利的。

1. 用于制备二苯基甲烷系列的二胺和多胺的方法,其包括下述步骤:

IA) 在反应器中使苯胺和甲醛在不存在酸性催化剂的情况下反应从而形成缩醛胺,其中,向反应器中以质量流量 $m_1$ 引入苯胺、并以质量流量 $m_2$ 引入甲醛,接着,在整合在所述反应器内的相分离装置或在单独的相分离装置中,将所获得的反应混合物分离成水相和含有缩醛胺的有机相;

IIA) 在反应器中使步骤IA)中获得的含有缩醛胺的有机相的至少一部分与酸反应,其中,缩醛胺反应从而形成二苯基甲烷系列的二胺和多胺;

或者

IB) 在反应器中使苯胺和酸反应;

IIB) 在反应器中使步骤IB)中获得的反应混合物的至少一部分与甲醛反应从而形成二苯基甲烷系列的二胺和多胺,其中,向步骤IIB)的反应器中,以质量流量 $m_1$ 引入来自步骤IB)的含苯胺的反应混合物、并以质量流量 $m_2$ 引入甲醛;

以及下述步骤III)至VII):

III) 在反应器中将步骤IIA)或IIB)中获得的反应混合物进行中和;

IV) 在分离容器中,将步骤III)中获得的经中和的反应混合物分离成包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相;

V) 在洗涤容器中,用洗涤液洗涤所述有机相;

VI) 在分离容器中,将步骤V)中获得的混合物分离成包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相;

VII) 蒸馏来自步骤VI)的有机相,其中,将二苯基甲烷系列的二胺和多胺与水和苯胺分离,由此获得含有水和苯胺的料流;

以及任选的步骤VIII):

VIII) 在废水后处理装置中后处理来自步骤IA)的水相和/或来自步骤IV)的水相和/或来自步骤VI)的水相和/或来自步骤VII)的含有水和苯胺的料流;

其特征在于,

通过将步骤IA)或步骤IIB)中的质量流量 $m_2$ 减少至零而中断二苯基甲烷系列的二胺和多胺的形成,

停运步骤I)至VIII)的一个或多个设备段,所述设备段的停运涉及其完全停机,但前提是至少一个设备段不停运,并且

通过将至少一个所述不停运的设备段的输出料流用作各自的设备段或上游设备段的输入料流而使至少一个所述不停运的设备段以循环运行模式运行。

2. 如权利要求1所述的方法,其中所述废水后处理装置包括废水收集容器、废水加热器和苯胺分离容器。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其包括步骤III)至VIII)。

4. 如权利要求1或2中所述的方法,其中,在不停运的所有设备段中,将输出料流作为各自的设备段的输入料流进行再利用。

5. 如权利要求4所述的方法,其中,不停运的设备段不包括步骤V)中使用的洗涤容器和步骤VI)中使用的分离容器。

6. 用于制备二苯基甲烷系列的二胺和多胺的设备,其包括下述设备段:

IA) 具有整合的相分离装置的反应器、或者反应器和单独的相分离装置,其用于在不存在酸性催化剂的情况下使苯胺和甲醛反应从而形成缩醛胺、并接着将所得到的反应混合物分离成水相和含缩醛胺的有机相,和

IIA) 用于使反应器IA) 中获得的含有缩醛胺的有机相与酸反应的反应器;

或者

IB) 用于使苯胺与酸反应的反应器,和

IIB) 用于使反应器IB) 中获得的反应混合物与甲醛反应的反应器;

以及

III) 用于中和来自IIA) 或IIB) 的反应混合物的反应器;

IV) 用于将来自III) 的经中和的反应混合物分离成包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相的分离容器;

V) 用于通过洗涤液洗涤来自IV) 的有机相的洗涤容器;

VI) 用于将来自V) 的混合物分离成包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相的分离容器;

VII) 用于将来自VI) 的有机相进行蒸馏从而获得二苯基甲烷系列的二胺和多胺和含有水和苯胺的料流的蒸馏装置;

以及任选地

VIII) 用于后处理来自IA) 的水相和/或来自IV) 的水相和/或来自VI) 的水相和/或来自VII) 的含有水和苯胺的料流的废水后处理装置;

其中所述设备另外包括工艺控制技术装置,

其特征在于,

配置所述设备,以使在不是整个设备停运的情况下,所述工艺控制技术装置自动地:

在设备段I) 至VIII) 中的一个或多个停运之前或者与此同时中断向反应器IA) 或IIB) 中引入甲醛,所述设备段的停运涉及其完全停机,和

通过将至少一个不停运的设备段的输出料流用作各自的设备段或上游设备段的输入料流而将至少一个不停运的设备段设定为循环运行模式。

7. 如权利要求6所述的设备,其中所述废水后处理装置包括废水收集容器、废水加热器和苯胺分离容器。

8. 如权利要求6或7所述的设备,其包括设备段III) 至VIII) 。

9. 如权利要求6或7所述的设备,其中,用于在一个或多个设备段停运时中断甲醛引入的设备的配置通过工艺控制技术装置来实现。

10. 如权利要求6或7所述的设备,其中,配置所述设备,以使得在每个不停运的设备段I) 至VIII) 中,将输出料流再循环并且用作各自的设备段的输入料流。

11. 如权利要求10所述的设备,其中,配置所述设备,以使得在每个不停运的设备段I) 至IV) 、VII) 和VIII) 中,将输出料流再循环并且用作各自的设备段的输入料流。

12. 如权利要求6或7所述的设备,其中,配置所述设备,从而使得在不停运的所有设备段中,将输出料流同时进行再循环并用作输入料流。

13. 如权利要求6或7所述的设备,其中,配置所述设备,从而使得在不停运的所有设备段中,将输出料流彼此独立地进行再循环并用作输入料流。

14. 如权利要求6或7所述的设备,其中,配置所述设备,从而使得:

反应器IA) 包括通往反应器的苯胺计量加入导管、虹吸管和用于分离掉苯胺的相分离器,其中,在反应器IA) 中,将苯胺经由苯胺计量加入导管、虹吸管和相分离器并回到苯胺计量加入导管以循环方式输送,

或者使得:

反应器IB) 包括可闭锁的苯胺计量加入导管、可闭锁的酸计量加入导管、混合装置和用于调节反应混合物的温度的热交换器,其中,在闭锁苯胺计量加入导管和酸计量加入导管后,在反应器IB) 中停止混合装置。

15. 如权利要求6或7所述的设备,其中,配置所述设备,从而使得:

反应器IIA) 包括重排罐、缩醛胺导管和重排级联,其中,在反应器IIA) 中,将输出料流经由进入重排罐的缩醛胺导管、重排级联和进入重排罐的缩醛胺导管以循环方式输送,

或者使得:

反应器IIB) 包括用于苯胺和酸的反应产物的可闭锁的计量加入导管,或者如果反应器IIB和IB相同,则在每种情况下包括用于苯胺和酸的分开的计量加入导管、用于甲醛的可闭锁的计量加入导管、混合装置和用于调节反应混合物的温度的热交换器,其中,在闭锁用于甲醛的计量加入导管之后,且在闭锁用于苯胺和酸的反应产物的计量加入导管之后,或者在反应器IIB) 和IB) 相同的情况下,在闭锁用于苯胺的计量加入导管和用于酸的计量加入导管之后,在反应器IIB) 中停止混合装置。

16. 操作用于制备二苯基甲烷系列的二胺和/或多胺的设备的方法,其中,所述设备包括下述设备段:

IA) 具有整合的相分离装置的反应器、或者反应器和单独的相分离装置,其用于在不存在酸性催化剂的情况下使苯胺和甲醛反应从而形成缩醛胺、并接着将所得到的反应混合物分离成水相和含缩醛胺的有机相,和

IIA) 用于使反应器IA) 中获得的含有缩醛胺的有机相与酸反应的反应器;

或者

IB) 用于使苯胺与酸反应的反应器,和

IIB) 用于使反应器IB) 中获得的反应混合物与甲醛反应的反应器;

以及

III) 用于中和来自IIA) 或IIB) 的反应混合物的反应器;

IV) 用于将来自III) 的经中和的反应混合物分离成包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相的分离容器;

V) 用于通过洗涤液洗涤来自IV) 的有机相的洗涤容器;

VI) 用于将来自V) 的混合物分离成包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相的分离容器;

VII) 用于将来自VI) 的有机相进行蒸馏从而获得二苯基甲烷系列的二胺和/或多胺和含有水和苯胺的料流的蒸馏装置;

以及任选地

VIII) 用于后处理来自IA) 的水相和/或来自IV) 的水相和/或来自VI) 的水相和/或来自VII) 的含有水和苯胺的料流的废水后处理装置;

其特征在于，

停运一个或多个设备段I)至VIII)，其中实施下述步骤：

- (i) a) 停止甲醛进入反应器IA)的引入；
- (ii) a) 停止苯胺进入反应器IA)的引入；
- (iii) a) 停止酸进入反应器IIA)的引入；

或者

- (i) b) 停止甲醛进入反应器IIB)的引入；
- (ii) b) 停止酸进入反应器IB)的引入；
- (iii) b) 停止苯胺进入反应器IB)的引入；

以及

(iv) 操作至少一个设备段，以将各自的设备段的输出料流用作各自的设备段或上游设备段的输入料流，从而使所述设备段以循环模式运行；

(v) 停运不以循环模式运行的至少一个设备段，所述设备段的停运涉及其完全停机，但前提是有至少一个设备段不停运；

- (vi) 任选打开在步骤(v)中停运的至少一个设备段；
- (vii) 任选在至少一个在步骤(v)中停运的设备段中实施维护、清洁和/或修理措施；
- (viii) 任选封闭并任选惰性化至少一个在步骤(v)中停运的设备段。

17. 如权利要求16所述的方法，其中所述废水后处理装置包括废水收集容器、废水加热器和苯胺分离容器。

18. 如权利要求16或17所述的方法，其中，所述设备包括设备段III)至VIII)。

19. 如权利要求16或17所述的方法，其中，在步骤(iv)中，在不停运的所有设备段I)至VIII)中，将输出料流再利用作为各自的设备段的输入料流。

20. 如权利要求19所述的方法，其中，在步骤(iv)中，在不停运的设备段I)至IV)、VII)和VIII)中，将输出料流再利用作为各自的设备段的输入料流。

21. 如权利要求16或17所述的方法，其中，为了重启用于制备二苯基甲烷系列的二胺和多胺的生产方法，以与停运或转换为将各自的设备段的输出料流作为各自的设备段的输入料流进行再循环的顺序相反的顺序，在步骤(viii)之后将所有设备段再次投入运行。

## 用于制备二苯基甲烷系列的二胺和多胺的方法

[0001] 本发明涉及用于制备二苯基甲烷系列的二胺和多胺(MDA)的方法、用于制备MDA的设备、和操作用于制备MDA的设备的方法。本发明能够通过个别设备段的所谓的循环模式而在所耗费的时间方面、以及还任选在能源和材料消耗方面优化MDA方法的操作过程中的生产停工。在中断该方法或中断个别设备段的操作的过程中,不将甲醛引入反应中,并以所谓的循环模式操作未受检查、修理或清洁措施影响的设备段。由此,尤其实现的是在进行措施的时间内仅需要将受到影响的设备段停机,这在方法的生产率和经济性、以及所制备的产物的品质方面是有利的。

[0002] 连续式或部分不连续式的MDA制备被例如公开于EP 1 616 890 A1、US-A-5286760、EP-A-451442和WO-A-99/40059中。在多个反应步骤中进行芳族胺和甲醛的酸性缩合从而形成二苯基甲烷系列的二胺和多胺。

[0003] 在缩醛胺法中,首先将甲醛与苯胺在不存在酸性催化剂的情况下进行缩合,从而形成所谓的缩醛胺,其中消去水。然后,在第一步骤中,经酸催化进行用以形成MDA的重排从而形成对-和邻-氨基苄基苯胺。在第二步骤中,氨基苄基苯胺重排从而形成MDA。苯胺和甲醛的经酸催化的反应的主要产物是二胺4,4'-MDA、其位置异构体2,4'-MDA和2,2'-MDA、以及更高级的同系物。

[0004] 在中和法中,将苯胺和甲醛在酸性催化剂的存在下直接转化为氨基苄基苯胺,其接着进一步反应从而形成双环MDA异构体和更多环的MDA同系物。

[0005] 不论用于制备酸性反应混合物的方法变体如何,根据现有技术中通过用碱进行中和而开始其后处理。该中和通常在例如90℃至100℃的温度下以不添加另外物质的方式进行(H.J. Twitchett, Chem. Soc. Rev. 3(2), 223 (1974))。但是,其还可以在另外的温度水平下进行,例如用以加速干扰副产物的分解。碱金属和碱土金属元素的氢氧化物适合作为碱。优选的是使用NaOH水溶液。

[0006] 在中和后,在分离容器中将有机相与水相分离。使在分离出水相后留下的含有粗MDA的有机相经受进一步的后处理步骤,例如用水洗涤(碱洗涤),从而将残留盐从粗MDA洗出。如此纯化的粗MDA接着通过适合的方法,例如蒸馏、萃取或结晶除去过量的苯胺、水和其它存在于混合物中的物质(例如另外的溶剂)。现有技术中惯用的后处理被公开于例如EP 1 652 835 A1,第3页58行至第4页13行;或EP 2 103 595 A1,第7页21至37行中。

[0007] EP 1 616 890 A1教导了首先将苯胺和甲醛在不存在酸性催化剂的情况下反应从而生成缩醛胺,并接着向缩醛胺加入酸性催化剂,并在20℃至100℃的温度下和在由此获得的酸性反应混合物的水含量为0至20重量%的情况下进一步反应。特别地,在甲醛和苯胺缩合从而生成缩醛胺后,首先至少部分地从缩醛胺除去水,其中缩醛胺中的水含量被设定为0至5重量%,并且接着向缩醛胺加入酸性催化剂,并在20℃至100℃的温度下和在由此获得的酸性反应混合物的水含量为0至20重量%的情况下进一步反应。可以以该方式在< 15%、优选4%至14%、特别优选5%至13%的质子化度的情况下制备二苯基甲烷系列的二胺和多胺的混合物。在此,在单质子酸性催化剂(例如盐酸)的情况下,质子化度表示所使用的酸性催化剂的量与存在于反应混合物中的胺官能的摩尔量的摩尔比。所述专利申请没有给出关于在工业

大规模生产设备的个别设备段停运的过程中的操作方式的细节。所含的实施例是实验室实验。特别地,该专利申请没有教导为了进行停运仅需要将个别设备段关机而不必将整个设备完全关机。

[0008] 专利申请EP 2 039 676 A1涉及MDA的制备,其关注于中和和洗涤。其描述了用于优化中和(步骤c)和/或洗涤(步骤e2)中的相分离的方法方式。将来自洗涤e)的相分离的、或者来自废水的胺分离e3)的水相的一部分返回至中和或洗涤。换言之,描述了在连续式正常操作中的MDA设备的配置(Verschaltung)。在所述专利申请中没有公开MDA设备停工时的操作方式,其中将个别设备段停运并以循环模式操作其它设备段。

[0009] EP 0 283 757 A1同样涉及MDA的制备。所描述的方法的特征在于,将不含苯胺的MDA类引入至通过苯胺和甲醛的缩合而形成的氨基苄基胺,然后进行其通过热诱导的重排反应。实施例2描述了方法方式,其中,将所形成MDA的小部分再循环至重排反应(还参见权利要求6和8)。换言之,描述了在连续式正常操作中的MDA设备的配置。在所述专利申请中没有公开关于个别设备段停运时的操作方式的细节。

[0010] WO-A-99/40059教导的是,为了通过在酸性催化剂的存在下以半连续式的方法使苯胺与甲醛反应从而制备亚甲基二(苯基胺),最初注入苯胺和任选的酸性催化剂,经由混合装置将甲醛和任选的酸性催化剂进料至其中将苯胺、任选的酸性催化剂和任选的已加入的甲醛以循环方式运行的循环中,并在待进料的总甲醛量的至少50%进料之后,将反应混合物调温到大于75°C的温度。在20°C至75°C的循环中的反应混合物的温度下加入最多待进料的总甲醛量的至少50%的量。

[0011] 用于制备MDA的方法的品质一方面由产物中不希望的反应副产物的含量来定义。另一方面,方法的品质由下述定义:从方法的启动、正常生产直至停止的整个方法能够在没有技术生产故障或需要介入到方法中的问题的情况下进行操作,并且不发生原料、中间产物或终产物的损失。

[0012] 这样的问题可能例如在缩醛胺反应的启动或停止的过程中发生。这种问题可能是形成导致装置(缩醛胺容器、缩醛胺冷却器和缩醛胺分离器和导管)处的结块和堵塞物的高分子量固体。另外的缺点在于,由于方法步骤建立于彼此之上并因此总是相继地进行,因此在需要在反应器或其它设备段上或在其中进行维护、修理和清洁工作时,必须经常总是关断所有设备段。由此,必须排空整个设备,其导致巨大的材料废品。此外,必须耗费能源从而使反应器和设备段再次回到各自的操作温度。因此,这样的由于设备检查、修理和清洁措施、或者原材料或辅料短缺的计划内或计划外的生产停工是对连续式操作的设备或连续式操作的方法的经济操作造成巨大影响的总是反复出现的设备状态。

[0013] 尽管现有技术中描述的方法能够以高收率制备MDA而不损害终产物的品质,但仅描述了处于正常操作中的方法。在现有技术中迄今尚未描述充分考虑到由于设备检查、修理措施、或者例如原材料或辅料短缺的生产停工的方法或设备。因此,希望的是用于制备二苯基甲烷系列的二胺和多胺的方法和设备,其中,能够在所耗费的时间方面、以及还任选在能源和材料消耗方面优化MDA方法的操作过程中的生产停工。这会以并非不巨大的程度导致连续式操作的MDA制备方法和相应设备的生产率和因此的经济性方面的改善。

[0014] 因此,本发明提供如下:

[0015] 用于制备二苯基甲烷系列的二胺和多胺(MDA)的方法,其包括下述步骤:

[0016] 在变体A)中,

[0017] IA)在反应器中使苯胺和甲醛在不存在酸性催化剂的情况下反应从而形成缩醛胺,其中,向反应器中以质量流量 $m_1$ 引入苯胺、并以质量流量 $m_2$ 引入甲醛,接着,在整合在该反应器内的相分离装置或在单独的相分离仪器(所谓的“缩醛胺分离器”)中,将所获得的反应混合物分离成水相和含有缩醛胺的有机相;

[0018] IIA)在反应器中使步骤IA)中获得的含有缩醛胺的有机相的至少一部分与酸反应,其中,缩醛胺反应从而形成二苯基甲烷系列的二胺和多胺;

[0019] (“缩醛胺法”);

[0020] 或者在变体B)中,

[0021] IB)在反应器中使苯胺和酸反应;

[0022] IIB)在反应器中使步骤IB)中获得的反应混合物的至少一部分与甲醛反应从而形成二苯基甲烷系列的二胺和多胺,其中,向步骤IIB)的反应器中,以质量流量 $m_1$ 引入来自步骤IB)的含苯胺的反应混合物、并以质量流量 $m_2$ 引入甲醛;

[0023] (“中和法”)

[0024] 以及(对于变体A)和B)两者而言)任选的步骤III)至VIII)

[0025] III)在反应器中将步骤IIA)或IIB)中获得的反应混合物进行中和;

[0026] IV)在分离容器中,将步骤III)中获得的经中和的反应混合物分离成包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相;

[0027] V)在洗涤容器中,用洗涤液洗涤有机相;

[0028] VI)在分离容器中,将步骤V)中获得的混合物分离成包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相;

[0029] VII)蒸馏来自步骤VI)的有机相,其中,将二苯基甲烷系列的二胺和多胺与水与苯胺分离,由此获得含有水和苯胺的料流;

[0030] VIII)在废水后处理装置中后处理来自步骤IA)的水相、和/或来自步骤IV)的水相、和/或来自步骤VI)的水相、和/或来自步骤VII)的含有水和苯胺的料流,所述废水后处理装置优选包括废水收集容器、废水加热器和苯胺分离容器,其中,在待后处理的多个水相或料流的情况中,其优选在废水收集容器中合并并且一并输送至进一步的后处理,

[0031] 其中,

[0032] 在步骤I)至VII)(如果实施它们)的一个或多个设备段停运的情况中,将步骤(IA)或步骤(IIB)中的质量流量 $m_2$ 减少至零,并在至少一个不停运的设备段中,将输出料流作为各自的设备段或上游设备段的输入料流进行再利用。

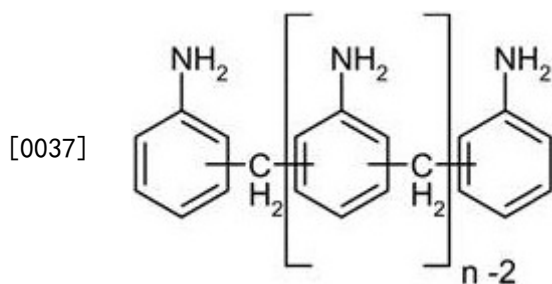
[0033] 本发明进一步提供用于制备二苯基甲烷系列的二胺和多胺的设备,其如在下文中还详细描述并且适合于实施本发明的方法。

[0034] 最后,本发明提供操作用于制备二胺和多胺的设备的方法,其在下文中还详细描述。

[0035] 在下文中,如果可能,还将步骤IA)、IB)、IIA)和IIB)简要地归纳在上位概念I)和II)中处理。

[0036] 在本发明中,“二苯基甲烷系列的二胺和多胺”理解为下述类型的胺和胺的混合物:





[0038] 在此,  $n$  为  $\geq 2$  的自然数。在下文中, 还将其中  $n=2$  的该类型的化合物称为二苯基甲烷系列的二胺、或者二氨基二苯基甲烷 (后文称为MMDA)。在本发明中, 还将其中  $n>2$  的该类型的化合物称为二苯基甲烷系列的多胺、或者多亚苯基多亚甲基多胺 (后文称为PMDA)。还将这两种类型的混合物称为二苯基甲烷系列的二胺和多胺 (后文称为MDA)。在工业中, 主要通过光气化将二-和多胺混合物转化为相应的二苯基甲烷系列的二-和多异氰酸酯。

[0039] 设备段的“停运”是指其停机, 从而可以在该设备段中进行检查、修理、维护或清洁措施。本发明能够使得在进行这种措施时不必停运整个生产设备。相反, 本发明能够使得未受检查、修理、维护或清洁措施影响的设备段或相应的方法步骤以所谓的“循环模式”进行操作。因此根据本发明, 当存在  $m$  个本发明含义中的设备段 (对此还参见下一段) 时, 其中“ $m$ ”为自然数, 术语“停运”涵盖停运最多  $m-1$  个这些设备段。因此, 根据本发明, 至少一个设备段不“停运” (即不“完全停机”)。因此, 本发明优选涉及1至2个设备段, 特别优选1个设备段停运的情况。因此根据本发明, 当停运一个设备段 (或者多个设备段, 但非全部设备段) 时, 在每种情况中, 进一步产物的形成中断 (由于质量流量  $m_2$  降低至零, 并因此不再能生产进一步的产物)。但是, 根据本发明还涵盖下述情况, 其中将步骤 (I) 的反应器以循环模式操作 (对此还参见下一段), 并且将另一设备段在上述定义的含义中“停运”。

[0040] 在本发明中, “循环模式”意指将一个设备段的输出料流用作该设备段或位于所涉及的设备段的上游 (即在流动技术上位于前面) 的另一设备段的输入料流。在此, “设备段”意指在用于根据本发明的方法制备二苯基甲烷系列的二胺和多胺 (MDA) 的设备的对应于各自的步骤 (I) 至 (VII) (如果实施它们) 的设备段。因此, 例如, 步骤 (I) 的设备段包括“反应器”, 其中, 该术语还涵盖其中使用多个反应器 (例如多个以串联方式连接的反应器的级联) 的实施方案 (换言之, 在本文中且与其它仪器相关的词语“一个”解释为不定冠词, 而非数词)。以并联或串联的方式连接的反应器在现有技术中对于制备MDA而言也是公知的, 并且还可以以特定的尺寸和操作特点带来优点。本发明的设备和本发明的方法因此还提供优选的实施方案, 其中, 特别是针对步骤 (IA)、(IIA)、(IB)、(IIB), 优选使用以串联或并联的方式连接的反应器。

[0041] 还可以跨设备段的多个仪器设定循环模式。例如, 可以将设备段的多个以串联方式连接的仪器的最后一个仪器的输出料流用作该设备段的以串联方式连接的仪器中的第一个仪器的输入料流。还可以仅在设备段的一部分仪器中使用循环模式, 例如当设备段的多个以串联方式连接的仪器的最后一个仪器的输出料流并非再循环至第一个, 而是再循环至该设备段的另一个仪器中时。

[0042] 还可以跨多个设备段设定循环模式。例如, 可以将设备段的最后一个仪器, 例如步骤 (IV) 的分离容器的输出料流用作上游设备段的第一仪器, 例如步骤 (III) 的中和反应器的输入料流, 其中, 通过将以举例的方式提及的中和分离容器输出料流接着用作中和反应器

的输入料流,设定循环模式。

[0043] 本发明的实施方案描述如下。它们可以以任意方式彼此组合,除非上下文中明确给出相反内容。

[0044] 本发明方法的步骤I) 和II) 以连续式或半连续式工艺、优选以连续式工艺进行。

[0045] 通过停止 $m_2$ ,即进入步骤IA) 或IIB) 的反应器的甲醛质量流量,保证了在如上所述为了制备设备的一段检查、修理、维护和/或清洁而进行、或者由于缺乏(一种或多种) 原材料和/或(一种或多种) 辅料而引起的中断(一个或多个设备段停运) 过程中,步骤IA) 和IIA) 中或步骤IIB) 中的反应不进一步发生。在此,在变体A) 和变体B) 中特别优选的是,在停止甲醛的引入时不同时一起中断苯胺的引入。相反,优选的是,时间延迟(优选 $m_2$ 等于零后至少10分钟、更优选至少20分钟、并特别优选30分钟) 地中断进一步的苯胺引入,并然后使步骤IA) 或步骤IB) 的反应器进入循环模式,即将排出的含有苯胺或苯胺与酸的反应产物的反应混合物作为各自的反应器的输入料流再利用。因此,可以有利地实现,一方面防止任选的副产物形成,另一方面,例如不发生反应混合物的结块。因此,可以有效地避免所需产物的污染、设备段例如管道、阀和泵的堵塞以及废品的产生。

[0046] 在变体A) 中适宜的是,步骤IA) 中的反应器和步骤IIA) 中的反应器彼此不同(“缩醛胺反应器”(步骤IA) 和“重排反应器”(步骤IB))。但是,并不排除且本发明也一起包括步骤IA) 中的反应器与步骤IB) 中的反应器为相同反应器。

[0047] 在根据变体B) 所述的替代性操作模式中适宜的是,苯胺和酸例如盐酸的反应(步骤IB)) 在第一反应器中进行,并且来自步骤IB) 的反应混合物与甲醛的反应在第二反应器(步骤IIB)) 中进行。但是,并不排除且本发明也一起包括步骤IB) 和步骤IIB) 在相同反应器中进行。

[0048] 通过本发明的方法得到下述优点:

[0049] i) 提高生产率,因为设备的可利用性提高,因为对于生产停工而言的用于停止和重启设备所需要的时间大幅减至最少。

[0050] ii) 不出现对于较大设备容量的资本成本。

[0051] iii) 不出现用于缓冲较长的停工时间的较大终产物罐的资本成本。

[0052] iv) 避免需要完全重新启动设备时所产生的多余的废弃产物(过量的苯胺、粗MDA、废水,其还需要额外地进行纯化)。

[0053] v) 在许多情况中节省能量,因为免除为了重启已关断的设备段所需要的准备,例如加热原料和辅料、或者加热装置等。

[0054] vi) 在许多情况中,节省辅料、例如冷凝液和氮气。

[0055] vii) 降低泵或压缩机的修理易感性,因为当在停工的情况中将其停止时,它们的滑环式密封件在每次重启中受损。因此,避免后续修理,这又对设备的生产率和维护成本具有有利作用。

[0056] 如果在此应以并行的方式操作两个或更多个MDA生产线(Produktionsstraße) 或反应器线,根据本发明,可以首先在一个生产线或反应器线中停运一个或多个设备段,并且在考虑到一个或多个相关设备段停运的情况下,如果需要,根据本发明相继地操作其它的(一个或多个) 生产线或的(一个或多个) 反应器线。替代地,在本发明中也可行的是,在考虑到一个或多个相关设备段停运的情况下,如果需要,根据本发明的方法同时或时间上接近

地操作所有MDA生产线或反应器线。

[0057] 举例而言,在正常操作中制备二苯基甲烷系列的二胺和多胺可以如下总结:

[0058] 在变体A)中,

[0059] a) 步骤IA)的核心操作:在不存在酸性催化剂的情况下将苯胺和甲醛缩合,从而形成缩醛胺和水,并且从缩醛胺反应器中排出所产生的缩醛胺,

[0060] b) 将主要源自缩醛胺反应的缩合水和来自原料甲醛的水的来自步骤a)的水至少部分地作为水相从缩醛胺反应溶液中分离,

[0061] c) 步骤IIA)的核心操作:将来自步骤b)的缩醛胺经酸催化进行重排,从而形成MDA,

[0062] 在变体B)中,

[0063] a') 步骤IB)的核心操作:使苯胺和盐酸反应从而形成苯胺和苯胺盐酸盐的混合物,

[0064] b') 步骤IIB)的核心操作:使来自步骤a')的苯胺和苯胺盐酸盐的混合物与甲醛反应从而形成MDA,

[0065] 在变体A)和B)两者中,

[0066] d) 步骤III)的核心操作:将来自步骤IIA)或步骤IIB)的含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的反应混合物进行中和,

[0067] e) 步骤IV)的核心操作:将经中和的含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的反应混合物在分离容器中分离成含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相,

[0068] f) 步骤V)的核心操作:将含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相在洗涤容器用洗涤液进行进一步纯化,

[0069] g) 步骤VI)的核心操作:将由此获得的混合物在分离容器中分离成含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相,

[0070] h) 步骤VII)的核心操作:将经洗涤的含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相通过蒸馏除去水和苯胺。

[0071] a) 中的苯胺和甲醛的缩合可以通过根据现有技术的方法来进行。在此,通常将苯胺和甲醛水溶液以1.5至20、优选1.5至10、并特别优选1.5至6的摩尔比、在20℃至120℃、优选40℃至110℃、并特别优选60℃至100℃的温度下进行缩合,从而形成缩醛胺和水。通常在环境压力下进行反应。但是,也可以在轻微的超压下进行。适合的苯胺品级被描述于例如EP 1 257 522 B1、EP 2 103 595 A1和EP 1 813 598 B1中。优选的是使用在水中含有30质量%至50质量%甲醛的工业级福尔马林(甲醛水溶液)。但是,还可以想到具有更低或更高浓度的甲醛溶液或者使用气体甲醛。

[0072] 在b)中,有机缩醛胺相和水相的相分离可以在20℃至120℃、优选40℃至110℃、特别优选60℃至100℃的温度下、优选在环境压力下进行。但是,该相分离也可以在轻微的超压下进行。

[0073] c) 中的缩醛胺的重排可以在酸性催化剂的存在下,通常在强无机酸例如盐酸的存在下进行。优选的是以0.001:1至0.9:1、优选0.05:1至0.5:1的无机酸与苯胺的摩尔比来使用无机酸。当然还可以使用如在文献中描述的固体酸性催化剂。在此,可以将甲醛加入苯胺和酸性催化剂的混合物中,并且通过逐步加热使反应混合物反应完。替代地,还可以使苯胺

和甲醛预反应,并且接着在预先分离出水或者不预先分离出水的情况下,加入酸性催化剂、或者另外的苯胺和酸性催化剂的混合物,此后通过逐步加热使反应溶液反应完。该反应可以以连续式、半连续式或不连续式的方式、通过多种在文献(例如在EP 1 616 890 A1或EP 127 0544 A1)中描述的方法来进行。在d)中,可以将含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的反应混合物在任选添加水和/或苯胺的情况下进行中和。根据现有技术,该中和通常在例如90℃至100℃的温度下、在不添加另外的物质的情况下进行。但是,其还可以在另外的温度水平下进行,例如用以加速干扰副产物的分解。适合的碱例如碱金属和碱土金属元素的氢氧化物。优选的是使用NaOH水溶液。用于中和的碱优选以为了中和所使用的酸性催化剂而化学计量所需量的大于100%、特别优选105%至120%的量来使用(参见EP 1 652 835 A1)。

[0074] 接着,在e)中,可以将经中和的含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的反应混合物分离成含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相。这可以通过添加苯胺和/或水来辅助。如果通过添加苯胺和/或水来辅助相分离,优选地在中和中充分混合时就添加它们。在此,该混合可以在具有静态混合器的混合段中、在搅拌容器或者搅拌容器的级联中、或者在混合段和搅拌容器的组合中进行。经中和并通过添加苯胺和/或水而稀释的反应混合物接着优选地输送至由于其配置和/或内构件而特别适合于分离成含MDA的有机相和水相的仪器,优选为如在下述中描述的对应于现有技术的相分离或萃取仪器:Mass-Transfer Operations,第三版,1980,McGraw-Hill Book Co,第477至541页;或者Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (第21卷,Liquid-Liquid Extraction,E. Müller等人,第272-274页,2012 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,Weinheim,DOI: 10.1002/14356007.b03\_06.pub2);或者Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (参见“<http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/0471238961>”,网上出版:2007年6月15日,第22-23页)(混合-沉降器级联、或者沉降容器)。

[0075] 可以在f)中用水洗涤有机相,并可以在g)中重新分离出水相,从而除去残留含量的盐(优选如被描述于DE-A-2549890,第3页中)。步骤g)中获得的有机相优选具有下述组成:基于混合物的重量计5至15重量%的水,和取决于所使用的苯胺和甲醛的比例,5至90重量%、优选5至40重量%的苯胺、和5至90重量%、优选50至90重量%的二苯基甲烷系列的二胺和多胺。离开步骤g)中的相分离之后,含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相通常具有80℃至150℃的温度。

[0076] 在h)中,可以通过蒸馏从g)中获得的含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相中分离出水和苯胺,如被描述于EP 1 813 597 B1中。

[0077] 可以使由此获得的二苯基甲烷系列的二胺和多胺通过公知的方法、在惰性条件下在有机溶剂中与光气反应,从而形成相应的二苯基甲烷系列的二异氰酸酯和多异氰酸酯,即MDI。在此,光气化可以通过由现有技术(例如DE-A-844896或DE-A-19817691)公知的方法之一来进行。

[0078] 在一个优选的实施方案中,本发明的方法在变体A)和变体B)两者中还包括步骤III)至VII)、特别优选步骤III)至VIII)。

[0079] 在一个另外的优选实施方案中,步骤IA)或IB)中,质量流量 $m_1$ 为 $\geq 1000$  kg/小时。

[0080] 在一个另外的优选实施方案中,步骤(IA)或(IIB)中,质量流量 $m_2$ 为 $\geq 300$  kg/小

时。

[0081] 在两个变体中,所使用的甲醛可以源自由现有技术公知的用于制备甲醛的各种方法。仅以举例的方式,这里提及银接触法。

[0082] 在本发明的方法的一个另外的实施方案中,步骤IA)或步骤IIB)的反应器至少部分地填充有苯胺、或者苯胺和酸的反应产物。当用苯胺、或者苯胺和酸的反应产物填充设备段时,在不存在甲醛的情况下可能使生产中断,而不形成不希望的高分子量副产物。

[0083] 根据现有技术,典型的用于制备MDA的设备可以通常被分割成下述设备段:用于缩醛胺反应(IA))或者用于苯胺与酸的反应(IB))的反应器、用于重排反应(IIA))或者用于来自IB)的产物与甲醛的反应的反应器、以及用于中和、洗涤、蒸馏和废水后处理的设备段。

[0084] 本发明因此进一步提供用于制备二苯基甲烷系列的二胺和多胺(MDA)的设备,其包括下述设备段:

[0085] IA) 具有整合的相分离装置的反应器、或者反应器和单独的相分离仪器,其用于在不存在酸性催化剂的情况下使苯胺和甲醛反应从而形成缩醛胺、并接着将所得到的反应混合物分离成水相和含缩醛胺的有机相,和

[0086] IIA) 用于使含有反应器IA)中获得的含缩醛胺的有机相与酸反应的反应器;

[0087] 或者

[0088] IB) 用于使苯胺与酸反应的反应器,和

[0089] IIB) 用于使反应器IB)中获得的反应混合物与甲醛反应的反应器;

[0090] 以及任选的

[0091] III) 用于中和来自IIA)或IIB)的反应混合物的反应器;

[0092] IV) 用于将来自III)的经中和的反应混合物分离成包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相的分离容器;

[0093] V) 用于通过洗涤液洗涤来自IV)的有机相的洗涤容器;

[0094] VI) 用于将来自V)的混合物分离成包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相的分离容器;

[0095] VII) 用于将来自VI)的有机相进行蒸馏从而获得二苯基甲烷系列的二胺和/或多胺和含有水和苯胺的料流的蒸馏装置;

[0096] VIII) 用于后处理来自IA)的水相、和/或来自IV)的水相、和/或来自VI)的水相、和/或来自VII)的含有水和苯胺的料流的废水后处理装置,其优选包括废水收集容器、废水加热器和苯胺分离容器,

[0097] 其中,

[0098] 将设备以下述方式进行配置:在设备段I)至VIII)中的一个或多个(只要其存在)停运的情况下,使甲醛向反应器IA)或IIB)中的引入不再发生,并且在至少一个不停运的设备段中,可以将输出料流再循环并且用作各自的设备段或上游设备段的输入料流。

[0099] 本发明的设备优选包括设备段III)至VII、特别优选还包括设备段VIII)。

[0100] 在此,将设备以“在设备段I)至VIII)中的一个或多个(只要其存在)停运的情况下,使甲醛向反应器IA)或IIB)中的引入不再发生”的方式进行配置理解为,在设备段停运之前或者与此同时中断甲醛的引入,即在至少一个未受到停运影响的设备段中设定循环模式之前或者与此同时中断甲醛的引入。在仪器技术上,这可以以多种方式,例如通过安装工

艺控制技术装置来实现,该工艺控制技术装置在一个或多个设备段停运时(在将一个或多个不停运的设备段设定为循环模式时)自动地中断甲醛的引入。同样可以想到安装切断电路(Sperrschaltung),其仅当甲醛的引入中断时才使得能够设定为循环模式。适合的软件和硬件产品是商业可获得的并且对于本领域技术人员而言是公知的。对于本领域技术人员而言,任选的必要的编程和匹配工作是常规的日常工作。

[0101] 在本发明的一个优选的实施方案中,可以将设备段彼此独立地切换到由再循环的输出料流构成的输入料流。在本发明的另一个优选的实施方案中,可以同时将设备段切换到由再循环的输出料流构成的输入料流。在此优选的是,在每个其它的未受影响的设备段中,可以将输出料流再循环并且用作各自的设备段的输入料流。当设备包括用于洗涤产物料流的设备段(洗涤容器V)和分离容器VI)时,优选的是这些设备段在方法中断时仅停止,而不设定为循环模式。

[0102] 反应器IA) 优选包括缩醛胺反应器、送往反应器的苯胺计量加入导管、虹吸管和缩醛胺分离器。反应器IA) 可以还包括缩醛胺冷却器。反应器IIB) 优选包括用于苯胺和酸的反应产物的可闭锁的计量加入导管(或者,在反应器IIB与IB相同时,各一个分开的用于苯胺和酸的计量加入导管)、用于甲醛的可闭锁的计量加入导管、混合仪器(优选搅拌器)、和用于调节反应混合物温度的热交换器。本发明的设备优选以下述方式进行配置(特别优选通过工艺控制技术装置)并操作:当一个或多个不同于反应器IA) 或反应器IIB) 的设备段停运时,首先停止进入反应器IA) 或反应器IIB) 的甲醛料流,然后,优选在至少10分钟后、更优选至少20分钟后、并特别优选至少30分钟后,停止苯胺料流、或者含有苯胺和酸的反应产物的料流(或者,在反应器IIB和IB相同时,停止苯胺料流接着停止酸料流)。在变体A) 中,然后将用苯胺稀释的缩醛胺以未冷却的形式从缩醛胺反应器经由虹吸管泵送至缩醛胺分离器中,并从此处经过不特定的时间或者至少选定的时间经由苯胺计量加入导管以循环方式泵送回到缩醛胺反应器。在变体B) 中,然后停止混合仪器。

[0103] 在变体A) 中发生经酸催化的重排反应的反应器IIA) 优选包括多个重排反应器和停留时间塔(Verweilzeitturm)的级联,即例如第一重排罐、缩醛胺导管和重排级联。在变体B) 中发生苯胺和酸的反应的反应器IB) 优选包括可闭锁的苯胺计量加入导管、可闭锁的酸计量加入导管、混合仪器,特别优选搅拌器、以及用于调节反应混合物的温度的热交换器。本发明的设备优选以下述方式进行配置(特别优选通过工艺控制技术装置)并操作:在一个或多个不同于反应器IIA) 或反应器IB) 的设备段停运时,首先停止进入反应器IIA) 或进入反应器IB) 中的酸料流,优选盐酸料流,接着停止进入反应器IIA) 或进入反应器IIB) 中的缩醛胺料流或包含苯胺的料流。在变体A) 中,然后将形成反应器IIA) 的输出料流并包含粗MDA、苯胺和其盐酸盐的缩合溶液优选以不经加热的方式、经过不特定的时间或者至少选定的时间、从最后的重排反应器以循环方式输送到第一重排反应器、或者任选到第二、第三重排反应器等中、并通过(余下的)反应器级联和缩醛胺导管。在变体B) 中,然后优选停止混合仪器(优选搅拌器)。变体A) 中的缩合溶液的输送优选通过泵进行。

[0104] 此外优选的是,在本发明的设备中用于中和的反应器III) 包括碱计量加入装置(优选氢氧化钠计量加入装置)、中和搅拌容器、和用于冷凝所形成的蒸气的中和冷凝器。此外优选的是,分离容器IV) 包括中和分离器与用于下部的碱性水相的循环泵。本发明的设备优选以下述方式进行配置(特别优选通过工艺控制技术装置)并优选以下述方式操作:当一

个或多个不同于反应器III)和分离容器IV)的设备段停运时,首先停止酸性缩合溶液,然后在优选5分钟之后、更优选10分钟之后、并特别优选15分钟之后,停止碱(优选氢氧化钠溶液或氨、特别优选氢氧化钠溶液)的流入和洗涤水的流入。因此,存在于中和分离器中的混合物可以经过不特定的时间、通过循环泵从中和分离器泵送至中和搅拌容器中、经由虹吸管回到中和分离器中,并且因此以该方式,这一部分的设备或工艺步骤以循环方式运行。

[0105] 本发明设备的洗涤容器V)优选包括粗MDA洗涤器和洗涤水添加。本发明设备的分离容器VI)包括用于将洗涤容器V)中形成的混合物分离成含MDA的有机相和水相的分离仪器。本发明的设备优选以下述方式进行配置(特别优选通过工艺控制技术装置)并优选以下述方式操作:当一个或多个不同于洗涤容器V)和分离容器VI)的设备段停运时,停止由冷凝液和/或工艺废水塔的侧料流构成的洗涤水添加,并使各自存在于洗涤容器V)和分离容器VI)中的混合物静置。优选在这些设备段中不进行循环模式。

[0106] 本发明设备的蒸馏装置VII)优选包括具有真空系统的蒸馏设备,其包括用于含苯胺和水的粗MDA的蒸馏的泵送储库(Pumpenvorlage)、热交换器、用于除去过量苯胺、水和低沸物的具有冷凝系统的预蒸馏塔、具有终产物MDA的底部取出口的MDA塔和蒸汽发生器。本发明的设备优选以下述方式进行配置(特别优选通过工艺控制技术装置)并操作:当一个或多个不同于蒸馏装置VII)的设备段停运时,在停止洗涤后,不再向蒸馏的泵送储库中引入粗MDA。因此优选的是,MDA塔的底部流出物经由蒸汽发生器和热交换器输送回到蒸馏的泵送储库,并因此将该设备的这一段经由泵送储库、热交换器、预蒸馏塔以循环模式进行操作并进入MDA的底部。然后可以停止送往预蒸馏塔和MDA塔的蒸汽。接着可以停止这两个塔的真空系统。由此,可以在不经加热和无真空的情况下经过任意的时间运行循环模式。

[0107] 如果将前述设备段根据本发明设定为循环模式,则在优选存在的废水后处理VIII)中不再产生废水。本发明设备的废水后处理优选包括废水收集容器、废水加热器和苯胺分离容器。本发明的设备优选以下述方式进行配置(特别优选通过工艺控制技术装置)并优选以下述方式操作:当一个或多个不同于废水后处理的设备段停运时,通过将苯胺分离容器的流出物输送至废水收集容器、并通过一个或多个泵经由工艺废水加热器以循环方式泵送至苯胺分离容器中,将废水萃取设定为循环模式。可以在不经加热的情况下经过任意的时间段运行该循环模式。

[0108] 此外,本发明的设备或本发明的方法可以还包括废水蒸馏,其可以包括热交换器、具有冷凝系统的工艺废水蒸馏塔、工艺废水冷却器、和工艺废水蒸馏塔的侧料流储库。根据本发明,该废水蒸馏可以在中断MDA制备方法时,例如简单地通过停止送往塔的蒸汽来停止。可以进行但并非必须进行废水蒸馏塔的循环模式。

[0109] 这些优选的实施方案当然仅举例出许多可能的循环模式,其精确的配置取决于具体的生产设备的情形,但可以在本发明中容易地与所述具体情形匹配。但是,所有可想到的循环模式操作的共同特征在于,当涉及单料流(einstrassig)的MDA线时,没有产物离开设备。

[0110] 如果以并行的方式操作两个或更多个MDA反应器线,则例如当以部分负载来操作设备时,产物可以但并非必须离开设备。

[0111] 本发明还提供操作用于制备二苯基甲烷系列的二胺和多胺(MDA)的设备的方法,所述设备包括下述设备段:

[0112] IA) 具有整合的相分离装置的反应器、或者反应器和单独的相分离仪器,其用于在不存在酸性催化剂的情况下使苯胺和甲醛反应从而形成缩醛胺、并接着将所得到的反应混合物分离成水相和含缩醛胺的有机相,和

[0113] IIA) 用于使反应器IA) 中获得的含有缩醛胺的有机相与酸反应的反应器;

[0114] 或者

[0115] IB) 用于使苯胺与酸反应的反应器,和

[0116] IIB) 用于使反应器IB) 中获得的反应混合物与甲醛反应的反应器;

[0117] 以及任选的

[0118] III) 用于中和来自IIA) 或IIB) 的反应混合物的反应器;

[0119] IV) 用于将来自III) 的经中和的反应混合物分离成包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相的分离容器;

[0120] V) 用于通过洗涤液洗涤来自IV) 的有机相的洗涤容器;

[0121] VI) 用于将来自V) 的混合物分离成包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相的分离容器;

[0122] VII) 用于将来自VI) 的有机相进行蒸馏从而获得二苯基甲烷系列的二胺和/或多胺和含有水和苯胺的料流的蒸馏装置;

[0123] VIII) 用于后处理来自IA) 的水相、和/或来自IV) 的水相、和/或来自VI) 的水相、和/或来自VII) 的含有水和苯胺的料流的废水后处理装置,其优选包括废水收集容器、废水加热器和苯胺分离容器,

[0124] 其中,

[0125] 为了停运一个或多个设备段I) 至VIII) (如果它们存在),实施下述步骤:

[0126] (i) a) 停止甲醛进入反应器IA) 的引入;

[0127] (ii) a) 停止苯胺进入反应器IA) 的引入;

[0128] (iii) a) 停止酸进入反应器IIA) 的引入;

[0129] 或者

[0130] (i) b) 停止甲醛进入反应器IIB) 的引入;

[0131] (ii) b) 停止酸进入反应器IB) 的引入;

[0132] (iii) b) 停止苯胺进入反应器IB) 的引入;

[0133] 以及

[0134] (iv) 操作至少一个设备段,以将各自的设备段的输出料流用作各自的设备段或上游设备段的输入料流;

[0135] (v) 停运至少一个设备段;

[0136] (vi) 任选打开在步骤(v) 中停运的至少一个设备段;

[0137] (vii) 任选在至少一个在步骤(v) 中停运的设备段中实施维护、清洁和/或修理措施;

[0138] (viii) 任选封闭并任选惰惰性化至少一个在步骤(v) 中停运的设备段。

[0139] 在此,方法的设备优选是根据本发明所述的设备。通过本发明的方法,可以有利地在上述中断(停运个别设备段)时以循环模式来操作设备,并且因此实现本发明的优点和效果。非常特别有利的并因此优选的是,尽可能使可以切换为循环模式并且不以任何方式受



到生产停工影响的所有设备段在步骤 (iv) 中进入循环模式,其中特别优选将洗涤容器V) 和分离容器VI) 排除在循环模式之外。

[0140] 在一个优选的实施方案中,所述方法还包括下述步骤:

[0141] (ix) 启动至少一个在步骤 (v) 中停运的设备段;

[0142] (x) 开始将甲醛引入反应器IA) 或IIB) 中,并且开始将苯胺引入反应器IA) 或IB) 中,并且开始将酸引入反应器IIA) 或IB) 中。

[0143] 在仅存在原材料短缺而不等待进行维护工作时特别有利的另一个优选的实施方案中,在步骤 (iv) 中将所有设备段,优选排除如上所述优选停止的洗涤容器V) 和分离容器VI),以下述方式操作:将各自的设备段的输出料流用作各自的设备段的输入料流,其中所述方法包括下述步骤替代步骤 (v) 至 (x):

[0144] xi) 等待原料或辅料,并且一旦它们到达,

[0145] (xii) 开始将甲醛引入反应器IA) 或IIB) 中,并且开始将苯胺引入反应器IA) 或IB) 中,并且开始将酸引入反应器IIA) 或IB) 中。

[0146] 在下文中,应对此以举例的方式针对变体A) 描述将设备设定为循环模式,并且同样以举例的方式描述将设备从循环模式重启至正常操作。

[0147] 在第一步骤中,停止将甲醛引入缩醛胺反应器。经过一定的时间段,进一步引入苯胺从而稀释缩醛胺反应器中的反应溶液。然后关断苯胺,并将缩醛胺区域设置为循环模式。

[0148] 在第二步骤中,在停止盐酸和缩醛胺之后,将重排反应器设置为循环模式。

[0149] 在第三步骤中,以循环方式操作中和和洗涤,并用苯胺稀释仍存在于蒸馏中的MDA,并接着将蒸馏设置为循环模式。

[0150] 将例如受到维护措施影响的设备段排空、清洁并任选打开以用于等待进行的措施。然后进行维护措施并再次封闭设备段,任选使其惰性化,并用辅料和原料材料填充,并准备启动。

[0151] 可以例如如下所述从循环模式重启该设备:

[0152] 为了重新启动设备,以相反的方向操作。由于容器和仪器非常满地负载有经稀释的生产溶液,首先重新启动蒸馏、然后中和与洗涤、接着重排反应、并最后重新启动缩醛胺反应。一旦运行中和,则将废水后处理投入运行。

[0153] 首先,在包括用于含有苯胺和水的粗MDA的蒸馏的泵送储库、热交换器、用于除去过量苯胺、水和低沸物的具有冷凝系统的预蒸馏塔、具有终产物MDA的底部取出口的MDA塔和蒸汽发生器的具有真空系统的蒸馏中,为了在停止后进行启动,首先使预蒸馏塔和MDA塔的真空系统投入运行。然后打开用于预蒸馏塔和MDA塔的蒸汽,并加热所述塔。现在,蒸馏的操作区段为接收粗MDA作好准备。

[0154] 接着,在包括氢氧化钠溶液计量加入装置、中和搅拌容器、用于冷凝所形成蒸气的中和冷凝器、用于下部碱性水相的具有循环泵的中和分离器的中和中,首先起动氢氧化钠溶液和洗涤水,并且在10分钟后,起动酸性缩合溶液。现在,起动中和的操作区段,并且粗MDA送至洗涤。

[0155] 接着,在包括MDA洗涤器、相分离仪器和洗涤水添加的洗涤中,起动含有冷凝液和/或工艺废水塔的侧料流的洗涤水添加。现在,使洗涤的操作区段运行,并将粗MDA输送至蒸馏。

[0156] 一旦中和和洗涤运行,工艺水在停止前述设备段后再次在包括废水萃取和废水蒸馏的废水后处理中产生。为了在废水萃取中通过苯胺从工艺废水中萃取痕量的MDA,启动由废水收集容器、废水加热器和苯胺分离容器构成的废水萃取。为此,将由前述方法步骤(中和、洗涤和蒸馏)产生并到达废水收集容器中的废水通过泵经由工艺废水加热器送至苯胺分离容器中。从此处,经萃取的废水送至废水蒸馏。现在,通过打开送往塔的蒸汽并使经纯化的工艺废水离开生产设备,启动包括热交换器、具有冷凝系统的工艺废水蒸馏塔、工艺废水冷却器和工艺废水整理塔的侧料流储库的废水蒸馏。

[0157] 接着,在包括多个重排反应器和停留时间塔的反应器级联的重排反应中启动缩醛胺料流,然后将HCl料流投入运行。对包含MDA、苯胺和盐酸的缩合溶液进行加热。现在,启动重排反应的操作区段,并且粗MDA送至中和。

[0158] 接着,在包括缩醛胺反应器、缩醛胺冷却器和缩醛胺分离器的缩醛胺反应中,在搅拌的同时首先启动苯胺料流、然后启动福尔马林料流。将缩醛胺冷却器投入运行,并将来自缩醛胺反应器的缩醛胺溶液经由缩醛胺冷却器进行输送,然后以经冷却的形式从缩醛胺反应器经由虹吸管送至缩醛胺分离器中。从此处,包含缩醛胺溶液的有机相送至重排反应的第一反应器中。在缩醛胺分离器中产生的缩醛胺水输送至废水后处理。现在,启动缩醛胺反应的操作区段,并且缩醛胺溶液送至重排反应。

[0159] 此时,整个MDA设备优选以降低的负载(启动负载)运行,并且现在可以提升(hochgefahren)至所需的期望生产量。在此特别优选的是,以降低的负载启动生产设备,因为否则不能足够快速地提供用于缩醛胺-和重排反应、中和、洗涤和废水后处理以及蒸馏所需要的温度分布,这将导致不完全的反应、增加的副产物和产物的不足的后处理。

[0160] 在本发明的设备和根据本发明的方法中,每个设备段可以例如通过手动设定为循环模式。在一个优选的实施方案中,通过特别优选包括工艺控制技术装置的中央控制设备,实施切换到循环模式、启动以及监测所有步骤。

[0161] 本发明的操作方式的成功对于本领域技术人员而言是意想不到的,这是因为,为了能够基本上节省能量并关注于在生产停顿中等待进行的维护措施,他会更倾向于停止整个设备,特别是对于本发明的方法或者本发明的设备,接受对于再循环管道连同泵、仪器上的改装以及额外的工艺控制技术的额外投资成本。

## 附图说明

[0162] 图1示出在“试运行(eingefahren)的”生产设备中用于制备MDA的一般条件。

[0163] 图2示出本发明设备的缩醛胺段运行的循环模式。

[0164] 图3示出本发明设备的中和段运行的循环模式。

[0165] 应在下文通过进一步的实施例的方式来说明本发明。

## 实施例

[0166] 在“试运行(eingefahren)的”生产设备中用于制备MDA的一般条件(图1)

[0167] 在连续式反应方法(步骤a))中,混合24.3 t/h的原料苯胺(料流1,含有90质量%的苯胺)和9.9 t/h的32%福尔马林水溶液(甲醛,料流2)(苯胺与甲醛的摩尔比为2.1:1),并在搅拌的反应容器(1000)中在90℃和1.4 bar(绝对压力)下进行反应以形成缩醛胺。该反

应容器配备有具有冷却循环泵的冷却器。离开该反应容器的反应混合物(4)输送到相分离器(缩醛胺分离器,2000)中(步骤b))。在相分离以除去输送至废水收集容器(未示出)中的水相(5)后,在混合喷嘴中向有机相(6)加入30%盐酸水溶液(3)(质子化度为10%,即每摩尔氨基添加0.1摩尔的HCl),并送至第一重排反应器中。在反应器级联(3000)中,在45℃至165℃下进行重排反应(步骤c))。在完全反应后,向所得到的反应混合物(7)加入32%氢氧化钠溶液(8),其中氢氧化钠与HCl的摩尔比为1.1:1,并在中和搅拌容器(4000)中反应(步骤d))。在此,温度为115℃,并且绝对压力为1.4 bar。接着,将经中和的反应混合物(9)在中和分离器(5000)中分离成输送至废水收集容器(未示出)中的下部水相(10)和有机相(11)(步骤e))。将上部有机相引至洗涤,并在搅拌的洗涤容器(6000)中用冷凝液和/或来自废水塔的侧料流的水(苯胺/水混合物)(11)进行洗涤(步骤f))。将洗涤容器(6000)中的混合物(12)输送至洗涤水分离器(7000)。在洗涤水分离器(7000,步骤g))中分离出洗涤水(14)之后,将由此得到的粗MDA(13)通过在蒸馏装置6000中蒸馏除去水和苯胺(15),从而产生作为底部产物的17 t/h的MDA(16)(步骤h))。将洗涤水(14)输送至废水收集容器(未示出)中。

[0168] 实施例1(对比例):为修理而将设备关机直至完全停工并将设备重新投入运行

[0169] 首先,使实施例1的整个生产设备达到10 t/h的MDA的生产负载,从而能够用苯胺尽可能快地冲洗干净设备,但可以生成尽可能少的废料产物例如苯胺、粗MDA和废水,其所有必须再次后处理。

[0170] 通过停止进入缩醛胺反应器的甲醛输入料流,开始停止设备。为此,停止甲醛泵并通过水冲洗甲醛储备罐的甲醛路线10分钟以除去甲醛。现在用苯胺量稀释该设备的缩醛胺段3小时,其中使残留的甲醛反应完从而形成缩醛胺,并冲洗出缩醛胺反应器。在冲洗操作的过程中,提高苯胺的量以补偿现在不足的缩醛胺量,从而保证恒定的质量流量且不需要降低下游仪器中的水平面。在停止福尔马林的引入后,不再产生反应热,并且缩醛胺反应器冷却至67℃。3小时后,停止苯胺的引入,停止冷却循环,并将缩醛胺冷却器、缩醛胺泵和缩醛胺搅拌容器相继地排空残余物至缩醛胺分离器中。缩醛胺容器中的压力在冲洗操作的过程中保持在1.4 bar的绝对压力。现在,同样通过将冲洗苯胺和位于苯胺上方的残留水送至第一重排反应器中,将缩醛胺分离器排空残余物。现在,缩醛胺段休眠。缩醛胺区域的停止耗费总计5小时。

[0171] 接着,停止重排反应的反应器级联。在此,在开始停止设备的缩醛胺段之后2小时,就不再对反应器级联供应蒸汽,从而补偿不再产生的反应热。反应器级联中的温度保持在45℃至165℃。通过在开始排空缩醛胺分离器的残余物时刻停止将30%盐酸水溶液计量加入到位于第一重排反应器上游的混合喷嘴中,开始停止反应器级联。然后相继地排空反应器级联的反应器至中和中。当最后的重排反应罐变空时,停止蒸汽和真空。现在,重排反应的反应器级联休眠。反应器级联的停止耗费总计3小时。

[0172] 然后,通过经比来自重排反应的反应器级联的经稀释反应混合物长10分钟的时间而将32%氢氧化钠溶液进一步送至中和搅拌容器中,停运中和。然后将中和搅拌容器和-分离器的内容物排空残余物至碱性排出物容器中。绝对压力保持在1.4 bar。现在,中和休眠。具有排空残余物的停止操作耗费2小时。

[0173] 接着,通过首先关断送往搅拌的洗涤容器的冷凝液和/或来自废水塔的侧料流的水(苯胺/水混合物),停运洗涤。停止洗涤容器的搅拌器,并将洗涤容器的内容物排空至洗

涤水分离器。将洗涤水分离器的内容物排空至蒸馏储库。现在,洗涤休眠。停止操作耗费2小时。

[0174] 最后,通过在将洗涤排空残余物之后将整个蒸馏设置为循环模式,停运蒸馏;其中将存在于蒸馏中的粗MDA用来自苯胺储备罐的6 t/h的苯胺稀释。停止送往蒸馏的蒸汽。在4小时的时间内,通过仍在进行的真空使蒸馏冷运转(kalt gefahren)。接着,停止真空,并将整个蒸馏(蒸馏储库、热交换器、具有冷凝系统的预蒸馏塔、具有底部取出口的MDA塔、蒸汽发生器)的内容物排空至碱性排出物容器。现在,蒸馏休眠,其中停止操作耗费4小时。

[0175] 在蒸馏的冷运转的过程中,通过首先将来自废水收集容器、废水加热器和苯胺分离容器构成的废水萃取的苯胺/水混合物排空至废水罐,停运废水后处理。通过停止送往废水蒸馏的蒸汽并接着将废水蒸馏的内容物排空至废水罐,停止由热交换器、具有冷凝系统的工艺废水蒸馏塔、工艺废水冷却器和工艺废水蒸馏塔的侧料流储库构成的废水蒸馏。

[0176] 现在,在该时刻已完全排空的整个MDA设备休眠。通过停运设备的所有压力维持装置,将设备压力设为环境压力。将所有设备段的残余物排空装置再次打开,从而从设备中排出残留物。具有所有仪器、泵和管道的排空的完全停止耗费总计24小时。

[0177] 消耗:为取消真空消耗 $20\text{Nm}^3$ 的氮气,并且为蒸馏的循环模式消耗500 kW的电流。此外,在重排反应的反应器级联中产生5吨的6 bar蒸汽和5吨的16 bar蒸汽的提高了的蒸汽需求。此外,还产生10吨的冲洗苯胺,其需要在用于缩醛胺反应之前进行后处理。

[0178] 实施一天维护措施

[0179] 需要在洗涤罐中替换有缺陷的搅拌装置。

[0180] 准备将设备重新投入运行

[0181] 首先,使所有设备段进入循环模式。以并行地将整个设备的所有循环的方式开始重启设备。首先用苯胺和/或辅料,例如HCl或NaOH填充设备段。

[0182] 填充缩醛胺段并设置循环模式:

[0183] 首先用来自苯胺储备罐的新鲜苯胺填充苯胺储库。然后用苯胺填充空的缩醛胺反应器直至苯胺经由虹吸管溢出到缩醛胺分离器中。当用苯胺半充满缩醛胺分离器时,停止送往缩醛胺反应器的苯胺料流,并通过泵从缩醛胺分离器启动缩醛胺循环模式。现在,将4 t/h的苯胺以循环方式从缩醛胺分离器经由缩醛胺反应器进行泵送。需要的时间:3小时。

[0184] 填充重排反应的反应器级联并设置循环模式:

[0185] 用来自苯胺储备罐的新鲜苯胺将第一重排反应器填充至60%的水平面。然后停止苯胺料流,并将第一重排反应器用24 t/h的新鲜苯胺通过排出泵以循环方式泵送。反应器级联的剩余的重排反应器从酸性排出物容器由苯胺、盐酸和痕量的粗MDA构成的混合物填充,并通过重排反应器的泵从最后的重排反应器至第二重排反应器启动重排循环模式。现在,以循环方式泵送10 t/h的来自酸性排出物容器的混合物,并通过蒸汽加热至 $100^{\circ}\text{C}$ 。剩余的15吨来自酸性排出物容器的混合物需要稍后在进行的生产中混入,尽管这意味着终产物的双环含量(2-kerngehalt)的波动。需要的时间:8小时。

[0186] 对中和进行填充并设置循环模式:

[0187] 将2吨的来自氢氧化钠储备罐的32%氢氧化钠溶液和8吨的来自冷凝液储备罐的冷凝液送至中和搅拌容器。现在,中和搅拌容器被填充,并且2吨的经稀释氢氧化钠溶液经由虹吸管溢出到中和分离器中。通过中和分离器的泵,通过将经稀释的氢氧化钠从中和分离

器泵送至中和搅拌容器,启动循环模式。现在,4 t/h的经稀释的氢氧化钠溶液以循环方式从中和分离器经由中和搅拌容器进行泵送。需要的时间:4小时。

[0188] 不对洗涤进行填充,并且也不设置为循环模式:

[0189] 洗涤的搅拌容器和连接于其的分离器保持是空的直至设备启动。

[0190] 对蒸馏进行填充并设置循环模式:

[0191] 用来自苯胺储备罐的新鲜苯胺将蒸馏储库填充至60%的水平面。然后从蒸馏储库用新鲜苯胺填充由热交换器、具有冷凝系统的预蒸馏塔、具有底部取出口的MDA塔和蒸汽发生器构成的整个蒸馏,停止新鲜苯胺并经由预蒸馏塔和MDA塔以循环方式运送10 t/h的新鲜苯胺。然后将蒸馏的真空投入运行,并且将整个蒸馏通过蒸汽加热至100℃。需要的时间:5小时。

[0192] 对废水后处理进行填充并设置循环模式:

[0193] 将废水从废水罐泵送至废水收集容器中。现在,将废水从废水收集容器输运至废水加热器和苯胺分离容器中。现在,将来自苯胺储备罐的新鲜苯胺加入至废水加热器,接着将废水加热器加热至90℃,并从废水加热器经由苯胺分离容器和废水收集容器以循环方式运送新鲜苯胺和废水的混合物。废水蒸馏保持停运直至设备启动。需要的时间:5小时。

[0194] 由于并行地填充设备的段,因此需要总计15小时以使所描述的整个设备进入循环模式。这需要50吨的16 bar蒸汽,并且为操作发动机需要9500 kW的电流。

[0195] 将设备重新投入运行

[0196] 如在用于设备重新投入使用的准备中所描述的,设备在个别的操作区段中以循环方式运行,即其被加热、搅拌处于运行中、在需要的区域内存在氮气覆盖压力和真空。原料和辅料就绪。

[0197] 启动具有真空系统的蒸馏:

[0198] 具有真空系统的蒸馏处于循环模式。将预蒸馏塔和MDA塔的真空系统投入运行,并设置为120 mbar绝对压力。然后,打开送往预蒸馏塔的16 bar蒸汽(消耗:40吨)和送往MDA塔的110 bar蒸汽(消耗:10吨),并且将塔加热。预蒸馏塔中的温度为190℃,并且MDA塔中的温度为225℃。在循环模式的时间内,将为蒸馏而需要的苯胺从苯胺储库进料至蒸馏的泵送储库中。蒸汽发生器处于运行。现在,蒸馏的操作区段就绪以接收粗MDA。需要的时间:3小时。

[0199] 启动缩醛胺反应:

[0200] 在蒸馏就绪以接收粗MDA之前30分钟,通过打开送往缩醛胺反应器的苯胺并在10分钟之后启动福尔马林料流,开始缩醛胺生产。与此同时,打开具有90℃温度的有机相从缩醛胺分离器至重排反应的第一反应器的路线,并通过真空将第一重排反应中的温度降低至50℃。此时,可以通过盐酸开始重排反应的酸性催化。在缩醛胺分离器中产生的缩醛胺水输送至废水后处理。现在,启动缩醛胺反应的操作区段,并且缩醛胺溶液送至重排反应。需要的时间:15分钟。

[0201] 启动重排反应:

[0202] 在将盐酸料流投入运行并且确立第一重排反应器中的温度后,将反应器级联的进一步的反应器和停留时间塔加热至60℃直至最后的反应器至165℃(消耗:60吨的16 bar蒸汽)。现在,启动重排反应的操作区段,并且接着将由MDA、苯胺和盐酸构成的缩合溶液(粗

MDA) 进行中和。需要的时间:10分钟。

[0203] 启动中和:

[0204] 通过将氢氧化钠溶液和洗涤水送至中和搅拌容器中,启动氢氧化钠计量加入装置。10分钟后,打开来自重排反应的酸性缩合溶液的路线。此时,启动中和的操作区段,并且可以将经中和的粗MDA进行洗涤。需要的时间:10分钟。

[0205] 启动洗涤:

[0206] 具有116℃温度的经中和的粗MDA到达MDA洗涤器,并且通过冷凝液进行洗涤。启动包括冷凝液和/或来自工艺废水塔的侧料流构成的洗涤水添加。然后,启动洗涤的操作区段。经中和和洗涤的粗MDA离开相分离仪器,并送至蒸馏。需要的时间:5分钟。

[0207] 启动废水后处理:

[0208] 一旦运行中和和洗涤,通过将废水萃取和废水蒸馏投入运行来启动废水后处理。为此,将由前述方法步骤(中和、洗涤和蒸馏)产生并到达废水收集容器中的废水通过泵经由工艺废水加热器送至苯胺分离容器中。从此处,经萃取的废水送至废水蒸馏。通过20吨的6 bar蒸汽将废水蒸馏加热至107℃,并且废水离开生产设备。需要的时间:2小时。

[0209] 此时,整个MDA设备以10 t/h的MDA的降低的负载运行,现在可以提升至所需的期望生产量。需要总计10小时从而将整个设备如上所述地从循环模式投入运行,并且将第一终产物排出至MDA罐。为此,需要100吨的16 bar蒸汽、10吨的110 bar蒸汽、和20吨的6 bar蒸汽,以及为操作发动机需要6315 kW的电流。

[0210] 绝对需要以降低的负载启动生产设备,因为否则不能足够快速地提供用于缩醛胺-和重排反应、中和、洗涤和废水后处理以及蒸馏所需要的温度分布。这将导致不完全的反应、增加的副产物和不足的产物的后处理。

[0211] 结论:

[0212] 为整个生产停工(停止、措施和启动)所需要的时间为73小时。

[0213] 对此(停止、措施和启动)而言的能量消耗为15815 kW的电流、105吨的16 bar蒸汽、10吨的110 bar蒸汽和25吨的6 bar蒸汽。除此之外,为了取消真空,以20Nm<sup>3</sup>的氮气形式消耗辅料。

[0214] 实施例2(根据本发明):使设备进入循环模式、对洗涤进行修理、从循环模式重启设备

[0215] 首先,如在对比例1中描述地,使整个生产设备达到10 t/h的MDA的最佳生产负载,从而接着使整个设备进入循环模式。

[0216] 通过停止进入缩醛胺反应器的甲醛输入料流,开始实际上将设备设置为循环模式。为此,停止甲醛泵并通过水洗涤来自甲醛储备罐的甲醛路线10分钟直至不含甲醛。现在,用苯胺稀释设备的缩醛胺段30分钟,其中,使甲醛进一步反应完从而形成缩醛胺并且将缩醛胺溶液稀释。在冲洗操作的过程中,提高苯胺的量,从而补偿现在不足的缩醛胺量,从而保证恒定的质量流量且不需要降低下游仪器中的水平面。在停止甲醛的引入之后,不再产生反应热,并且缩醛胺反应器冷却至67℃。30分钟后,停止苯胺的引入,并通过将用苯胺稀释的缩醛胺以未冷却的形式从缩醛胺反应器经由虹吸管泵送至缩醛胺分离器中并从此处循环回到缩醛胺反应器,将设备的缩醛胺段设置为循环模式(图2)。缩醛胺容器中的压力在循环模式的过程中保持在1.4 bar的绝对压力。将设备的缩醛胺段设置为循环模式耗费

总计1小时。

[0217] 接着,通过首先停止盐酸料流然后停止缩醛胺料流,使重排反应的反应器级联进入循环模式。然后,由MDA、苯胺和盐酸构成的缩合溶液可以在未加热的情况下从最后的重排反应器以循环方式泵送至第一重排反应器并经由反应器级联。将设备重排段设置为循环模式耗费总计1小时。

[0218] 接着,通过首先停止来自重排反应的酸性缩合溶液并且在10分钟后停止32%氢氧化钠溶液和洗涤水,将中和设置为循环模式。然后,通过循环泵将中和分离器的内容物从中和分离器泵送至中和搅拌容器中,经由虹吸管回到中和分离器中。由此,建立循环模式(图3)。中和中的压力维持在1.4 bar的绝对压力。将设备的中和段设置为循环模式耗费总计40分钟。

[0219] 接着,通过关闭送往搅拌的洗涤容器的由冷凝液构成的洗涤水添加,停止洗涤。停止洗涤容器的搅拌器。为了准备洗涤中的修理措施,将洗涤容器的内容物排空至洗涤水分离器中。将洗涤水分离器内容物排空至蒸馏储库。现在,洗涤休眠。该停止操作耗费2小时。

[0220] 最后,通过在洗涤的残余物排空之后将存在于蒸馏中的粗MDA用来自苯胺储备罐的6 t/h的苯胺稀释,将蒸馏设置为循环模式。不再有粗MDA到达蒸馏的泵送储库。将MDA塔的底部流出物经由蒸汽发生器和热交换器送回至蒸馏的泵送储库,并因此以循环方式经由泵送储库、热交换器、预蒸馏塔并送回至MDA塔的底部中。现在,可以停止送往预蒸馏塔和MDA塔的蒸汽。接着,可以停止这两个塔的真​​空系统。将设备的蒸馏段设置为循环模式耗费总计3小时。

[0221] 最后,当不再产生工艺废水时,使废水后处理进入循环模式。通过将苯胺分离容器的流出物设置至废水收集容器并通过泵经由工艺废水加热器以循环方式泵送至苯胺分离容器中,将由废水收集容器、废水加热器和苯胺分离容器的废水萃取设置为循环模式。可以在不经加热情况下,经过不特定时间操作该循环模式。通过停止送往塔的蒸汽,停止由热交换器、具有冷凝系统的工艺废水蒸馏塔、工艺废水冷却器和工艺废水蒸馏塔的侧料流储库构成的废水蒸馏。在此,不设定废水蒸馏的循环模式。

[0222] 此时,除洗涤以外的整个MDA设备以循环模式运行。设置循环模式需要6小时。

[0223] 消耗:为取消真空消耗20Nm<sup>3</sup>的氮气,并且为使设备进入循环模式需要3825 kW的电流,在蒸馏中产生10吨的冲洗苯胺,其需要在用于缩醛胺反应之前进行后处理。

[0224] 实施一天维护措施

[0225] 需要在洗涤容器上替换有缺陷的观察玻璃和漏的密封件。在该措施的过程中,为循环模式需要15300 kW的电流。为将循环保持温度,仅需要消耗少量的蒸汽(12吨的16 bar蒸汽)。

[0226] 准备将设备重新投入运行

[0227] 不需要为设备重新投入运行的准备,这是由于所有设备段已经以循环模式运行。因此,也不需要苯胺和/或辅料,例如盐酸或氢氧化钠溶液填充设备段。

[0228] 将设备重新投入运行

[0229] 如上在为设备重新投入运行的准备中所述地,设备在个别的操作区段中以循环方式运行。原料和辅料就绪,设备段被加热,搅拌器处于运行中,在需要的区域中存在氮气覆

盖压力并同样存在真空。

[0230] 如实施例1(对比例)中所述地,将设备重新投入运行。此时,整个MDA设备以10 t/h的MDA的降低的负载运行,现在可以提升至所需的期望生产量。再次需要总计10小时从而如上所述地使整个设备从循环模式投入运行,并且将第一终产物排出至MDA罐。为此同样需要100吨的16 bar蒸汽、10吨的110 bar蒸汽、和20吨的6 bar蒸汽,以及为操作发动机需要6315 kW的电流。

[0231] 为整个操作(停止、执行措施和启动)所需要的时间为40小时。因此,与实施例1(对比例)相比,在380吨/天的额定负载下得出522.5吨MDA的额外产量。

[0232] 为整个操作(停止、措施和启动)所需要的能量消耗包括25500 kW的电流、112吨的16 bar蒸汽、10吨的110 bar蒸汽和25吨的6 bar蒸汽,以及为取消真空而以20Nm<sup>3</sup>的氮气的形式消耗辅料。

[0233] 结论:与在如实施例1(对比例)中的完全停止设备中相比,在具有循环模式的本发明的实施例2中,消耗额外的7吨16 bar蒸汽和9685 kW电流。但是,对此得到极大改进的设备生产率,因为由于整个操作(停止、措施和启动)需要更短的时间而可以生产超过500吨的更多的MDA。



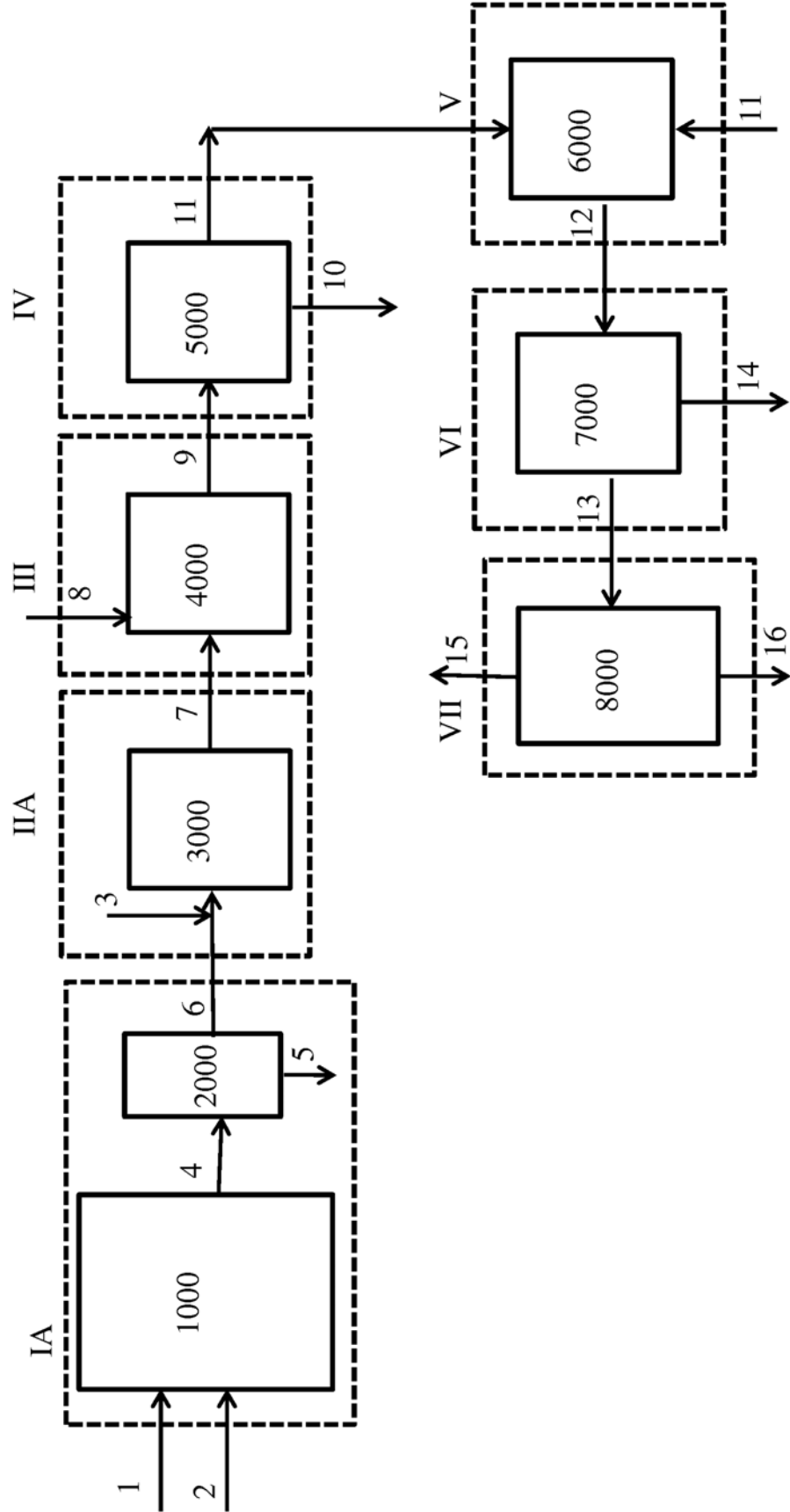


图 1

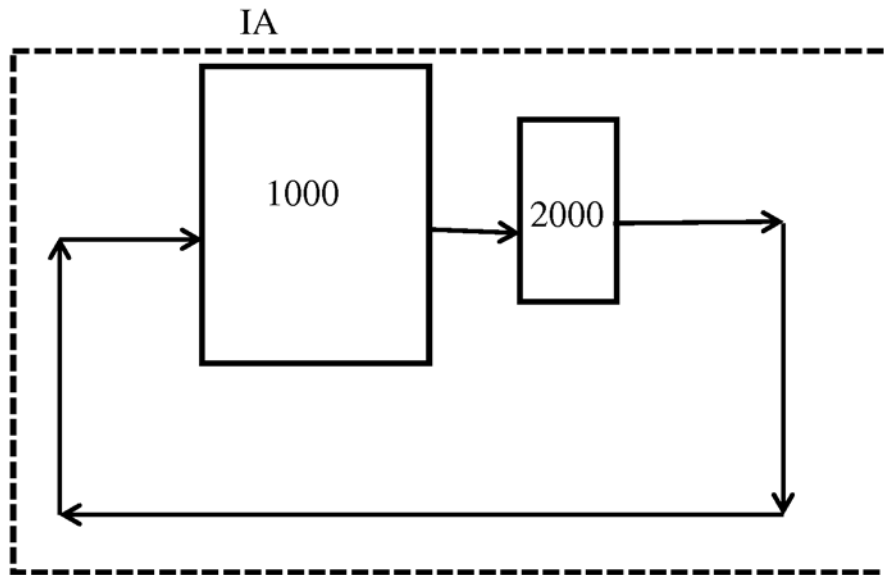


图 2

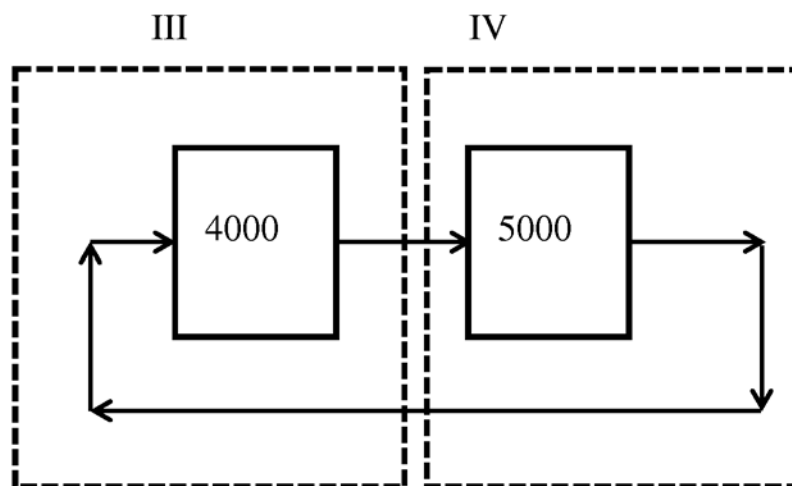


图 3