

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6621759号
(P6621759)

(45) 発行日 令和1年12月18日(2019. 12. 18)

(24) 登録日 令和1年11月29日(2019. 11. 29)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 263/10 (2006. 01)

C O 7 C 263/10

C O 7 C 265/14 (2006. 01)

C O 7 C 265/14

請求項の数 12 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2016-559191 (P2016-559191)	(73) 特許権者	515266223
(86) (22) 出願日	平成27年3月24日 (2015. 3. 24)		コベストロ、ドイチュラント、アクチエン
(65) 公表番号	特表2017-512793 (P2017-512793A)		ゲゼルシャフト
(43) 公表日	平成29年5月25日 (2017. 5. 25)		COVESTRO DEUTSCHLAN
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/056216		D AG
(87) 国際公開番号	W02015/144682		ドイツ連邦共和国5 1 3 7 3レーパーケー
(87) 国際公開日	平成27年10月1日 (2015. 10. 1)		ゼン、カイザービルヘルム アレー、6
審査請求日	平成30年3月23日 (2018. 3. 23)		O
(31) 優先権主張番号	14162002.1	(74) 代理人	100091982
(32) 優先日	平成26年3月27日 (2014. 3. 27)		弁理士 永井 浩之
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100082991
			弁理士 佐藤 泰和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気相ホスゲン化プラントの運転方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アミン（2）を、前記アミン（2）の第一級アミノ基に対して化学量論的に過剰なホスゲン（1）と反応させて、それに相当するイソシアネート（4）をもたらす、気相ホスゲン化プラント（100）の運転方法であって、前記気相ホスゲン化プラント（100）は、少なくとも

- (i) 気体ホスゲン流（10）を供給する装置1000と、
- (i i) 気体アミン流（20）を供給する装置2000と、
- (i i i) 前記流れ（10）と（20）を混合する混合ゾーン（3100）であって、前記装置1000および前記装置2000に装置（1100、2100）のそれぞれによって接続される混合ゾーン（3100）と、
- (i v) 先に混合された前記流れ（10）および（20）のさらなる変換のために前記混合ゾーン（3100）の下流に配置される反応ゾーン（3200）と、
- (v) 反応を終わらせるために前記反応ゾーン（3200）の下流に配置される反応停止ゾーン（4000）と、
- を含んでなるものであり、

前記気相ホスゲン化プラント（100）は、次のステップ：

(I) 前記装置2100、前記混合ゾーン（3100）、前記反応ゾーン（3200）、および前記反応停止ゾーン（4000）を通して気体不活性ガス流（30）を維持しながら、前記アミンの質量流量M'（2）をゼロに低減し；

10

20

(I I) 前記気相ホスゲン化プラント(100)の通常運転において、M'(2)がゼロになる瞬間から計算して、前記装置1000よりの流出から前記反応停止ゾーン(4000)よりの流出までのホスゲン(1)の滞留時間の少なくとも10倍に相当する時間が経過した後にのみ、前記装置1100、前記混合ゾーン(3100)、前記反応ゾーン(3200)、および前記反応停止ゾーン(4000)を通して気体不活性ガス流(30)を維持しながら、前記装置1000を出るホスゲンの質量流量M'(1)をゼロに低減し；

(I I I) 前記装置1000を出るホスゲンの前記質量流量M'(1)がゼロになる瞬間から計算して、前記混合ゾーン(3100)への流入から前記反応停止ゾーン(4000)よりの流出までの前記不活性ガス流(30)の滞留時間の少なくとも3倍に相当する時間の間、少なくとも(I)からの前記不活性ガス流(30)を維持する、ステップを運用することによって停止されることを特徴とする、方法。

10

【請求項2】

前記気相ホスゲン化プラント(100)が、

(v i) 未変換ホスゲン(1“)の回収およびリサイクルのための装置(5100)と、純粋な形態で調製されたイソシアネートを得るための装置(5200)とを含んでなる処理部分(5000)を含む、請求項1に記載の方法。

20

【請求項3】

前記気相ホスゲン化プラント(100)の通常運転において、前記ホスゲンガス流(10)における前記ホスゲン(1)は、新しいホスゲン(1')と前記装置5100で回収されたリサイクルホスゲン(1”)との混合物である、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記アミン質量流量M'(2)がゼロに低減された後、

(I I. a) まず、新しいホスゲン(1')の供給を停止し、次いで、

(I I. b) 前記気相ホスゲン化プラント(100)の通常運転において、M'(2)がゼロになる瞬間から計算して、前記装置1000よりの流出から前記反応停止ゾーン(4000)よりの流出までのホスゲン(1)の滞留時間の少なくとも10倍に相当する時間が経過した後にのみ、前記装置1000を出るホスゲンの前記質量流量M'(1)がゼロとなるようにリサイクルホスゲン(1”)の供給もまた停止し、

30

それとともに、前記装置1100、前記混合ゾーン(3100)、前記反応ゾーン(3200)、および前記反応停止ゾーン(4000)を通して、気体不活性ガス流(30)を(I I. a)および(I I. b)の間維持する、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

通常運転中の前記気相ホスゲン化プラント(100)の運転において、流れ20における前記アミン(2)の第一級アミノ基に対して化学量論的過剰で、理論の少なくとも150%のホスゲン(1)が流れ10において存在するように、流れ10と20の組成および質量流量を互いに対して適合させる、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

ステップ(I)において、前記アミン質量流量M'(2)を、連続的または段階的にゼロに低減させる、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項7】

ステップ(I I. a)において、新しいホスゲン(1')の供給を、連続的または段階的にゼロに低減させる、請求項2～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

前記反応ゾーン(3200)から流出する気体工程生成物を不活性溶剤に接触させることによって、前記イソシアネート(4)の沸点より低く、前記アミン(2)に相当する塩化カルバモイルの分解温度より高い温度で、前記反応停止ゾーン(4000)を運転する、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

50

【請求項 9】

前記装置 1 0 0 0 を出るホスゲンの前記質量流量 M' (1) がゼロになった後に、前記反応停止ゾーン (4 0 0 0) を非運転状態にする、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 0】

ステップ (I) における前記不活性ガス流 (3 0) を前記装置 2 0 0 0 または前記装置 2 1 0 0 に導入し、ステップ (I I) における前記不活性ガス流 (3 0) を前記装置 1 0 0 0 または前記装置 1 1 0 0 に導入する、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 1】

室温および標準圧力で液体であり、前記装置 2 0 0 0 に導入される不活性物質 (3) を加熱することによって、ステップ (I) における前記不活性ガス流 (3 0) を得、室温および標準圧力で液体であり、前記装置 1 0 0 0 に導入される不活性物質 (3) を加熱することによって、ステップ (I I) における前記不活性ガス流 (3 0) を得る、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記アミン (2) は、イソホロンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ビス (p-アミノシクロヘキシル) メタン、トリレンジアミン、およびジフェニルメタンジアミンからなる群より選択される、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、アミン (2) をホスゲン (1) と反応させて、それに相当するイソシアネート (4) をもたらす気相ホスゲン化プラント (1 0 0) の運転方法に関し、ここで、気相ホスゲン化プラント (1 0 0) は、最初にアミン流を停止することにより、かつ依然としてホスゲン流を維持しながら、停止する。気相ホスゲン化プラント (1 0 0) の主要部分の通常運転において、アミン供給が完全に停止された瞬間から計算してホスゲン (1) の滞留時間の 1 0 倍、好ましくは 3 0 倍、より好ましくは 6 0 倍、最も好ましくは 9 0 倍に相当する時間がちょうど経過して以後、ホスゲン供給もまた停止する。停止操作中、不活性ガス流 (3 0) が、アミンおよびホスゲンの供給装置を通して、かつ、気相ホスゲン化プラント (1 0 0) の他の全ての主要部分を通して、維持される。

【背景技術】

【0 0 0 2】

イソシアネートは大量に生産されており、主としてポリウレタンの生産のための出発材料となる。それは、通常、相当するアミンをホスゲンと反応させることによって調製され、ホスゲンを化学量論的に過剰に用いる。アミンとホスゲンの反応は、気相か液相かのいずれかで起こすことができる。少なくともアミン、イソシアネート、およびホスゲンの各反応成分、但し好ましくは全ての反応物、生成物、および反応中間体が、選ばれた条件の下で気体であるようにその反応条件が選ばれることが、典型的に気相ホスゲン化と言われる気相での工程管理方式の特徴である。気相ホスゲン化の利点として、ホスゲンの発生 (ホスゲン「ホールドアップ」と呼ばれる) の低減、ホスゲン化しにくい中間体の回避、反応収率の増加、およびエネルギー所要量の低下が挙げられ、これは、使用される溶剤がより少ないためである。本発明は、もっぱら気相ホスゲン化に関し、特に、気相ホスゲン化プラントの途切れのない立ち上げ方法に関する。

【0 0 0 3】

先行技術文献では、気相でアミンをホスゲンと反応させることによってイソシアネートを調製する種々の方法が開示されている。良好な工程管理方式の重要な要素は、気相ホスゲン化の反応物の良好な混合である。E P-A-0 2 8 9 8 4 0 は、気相ホスゲン化によるジイソシアネートの調製について記載しており、その発明による調製は、可動部のない円筒状空間の中において 2 0 0 °C ～ 6 0 0 °C の温度で乱流で行われる。

【0 0 0 4】

E P-A-0 5 7 0 7 9 9 は、芳香族ジイソシアネートの調製方法に関し、それに

10

20

30

40

50

おいては、相当するジアミンとホスゲンの反応が、管状反応器においてジアミンの沸点より上で0.5～5秒の平均接触時間内に行われる。

【0005】

EP-A-0 699 657は、芳香族ジイソシアネートを気相で調製する方法について記載しており、それにおいては、相当するジアミンとホスゲンの反応が、2つのゾーンを含んでなる反応器の中で起こり、合計反応器容積の約20%～80%を構成する第1のゾーンが理想的な混合を行ない、合計反応器容積の80%～20%を構成する第2のゾーンが栓流を特徴とし得る。好ましくは、第2の反応ゾーンは管状反応器として作製される。

【0006】

気相ホスゲン化のための管状反応器は、その原理がEP-A-0 570 799で、ジェットミキサー原理 (Chemie-Ing.-Techn. 44 (1972) p. 1055, fig. 10) を用いて開示されており、使用の最適化が数多くの用途の主題である。

【0007】

EP-A-1 362 847の教示によれば、管状反応器の環状空間を通して供給される反応物流の均質化と、2つの反応物流を管状反応器の中にまさに中央で供給することが、反応ゾーンの安定性に対して、従って気相反応全体に対して、大きな好ましい影響をおよぼす。

【0008】

EP-A-1 555 258に記載されるように、用いられる管状反応器の拡大は、混合ノズルの拡大をも必要とし、これはしばしば、滑らかなジェットノズルの形を取る。しかしながら、滑らかなジェットノズルの直径の増加はまた、より大きい拡散長が必要とされる結果として、中央のジェットの混合の速度を低下させ、逆混合のリスクを増加させ、これが今度は、ポリマーの不純物の、従って、反応器上に焼き付く固体材料の、形成につながる。その記載された不利な点は、EP-A-1 555 258の教示によれば、1つの反応物流を他の反応物流の中に同心円状の環状間隙を通して高い速度で注入すると、取り除くことができる。これは、混合のための拡散長さを小さくし、混合時間を非常に短くする。反応は、次いで、高い選択性で進行して所望のイソシアネートをもたらすことができる。ポリマー不純物の発生と、焼き付き材料の形成とは、それによって低減される。

【0009】

EP-A-1 526 129の教示によれば、中央ノズルにおける反応物流の乱流の増加が、反応物の混合に対して、従って気相反応全体に対して、好ましい影響をおよぼす。より良い混合の結果として、副生成物を形成する傾向の低下がある。

【0010】

EP-A-1 449 826は、ジイソシアネートをそれに相当するジアミンのホスゲン化によって調製する方法を開示し、それにおいては、不活性ガスまたは不活性溶剤の蒸気で希釈されていてもよい蒸気質ジアミンと、ホスゲンとが200℃～600℃の温度に別々に加熱され、混合され、管状反応器中で反応し、管状反応器内では、管状反応器の軸線に平行に位置合わせされた数 $n \geq 2$ のノズルが配置されており、ジアミンを含んでなる流れがノズルを通して管状反応器に供給され、ホスゲン流が、残る空き空間を通して管状反応器に供給される。

【0011】

気相ホスゲン化のために管状反応器の使用をさらに発展させることが、WO 2007/028715の主題である。用いられる反応物は、混合装置と反応空間を有する。WO 2007/028715の教示によれば、反応空間はその前部領域に、不活性媒体と混合されてもよい気体ホスゲン反応物とアミン反応物の混合が主として起こる混合空間を含んでなり、それは、概して反応の開始を伴う。WO 2007/028715の教示によれば、反応空間の後部では、次に起こるのは実質的に反応のみで、混合は多くてもより少ない程度である。好ましくは、WO 2007/028715に開示される方法では、流れ方向に

10

20

30

40

50

対して回転対称的である反応空間が用いられ、これらは、構造の点で、流れ縦断面上に反応器の長手方向軸線に沿って実質的に4つまで長手方向部分に分割することが可能であり、長手方向部分は流れ横断面積の大きさの点で異なる。

【0012】

WO2008/055898は、反応器の中で気相で、イソシアネートをそれに相当するアミンをホスゲン化することによって調製する方法を開示しており、それにおいては、WO2007/028715に類似して、用いられる反応器は混合装置および反応空間を有し、その回転対称的な反応空間は、構造の点で、流れ縦断面上に反応器の長手方向軸線に沿って実質的に4つまで長手方向部分に分割することが可能であり、長手方向部分は流れ横断面積の大きさの点で異なる。しかしながら、WO2007/028715と比較すると、流れ横断面積の変化は、管状反応器の中に設けられる体積体によってではなく、反応器外壁を相応に拡大または狭窄することによって、達成される。

10

【0013】

EP-A-1 275 639は同様に、反応器の中において気相でイソシアネートをそれに相当するアミンのホスゲン化によって調製する方法の1つの可能な変形として、反応空間が流れ方向において2つの反応物を混合した後に流れ横断面積の拡大を有する反応器の使用を開示する。横断面積の適切に選ばれた拡大によって、反応器の長さにわたって反応混合物の流量をちょうど一定に維持することが可能である。これは、同じ反応器長で得られる反応時間を増加させる。

【0014】

20

EP-A-2 196 455は、流れ方向に対して実質的に回転対称的である反応空間を含んでなる反応器の中でホスゲンと第一級芳香族アミンがアミンの沸点より上で変換されることを開示しており、それにおいては、実質的に回転対称的な反応空間の軸線に沿ったその反応空間のうちイソシアネート基へのアミノ基の変換が4%~80%である部分における反応混合物の平均横断面流量が8 m/sec以下であり、反応空間のこの部分における実質的に回転対称的な反応空間の軸線に沿った反応混合物の平均横断面流量が常にこの部分の始まりでの平均横断面流量より低い。

【0015】

EP-A-1 935 876は、イソシアネートをそれに相当する第一級アミンをホスゲンと反応させることによって調製する気相方法を開示し、それにおいては、ホスゲンと第一級アミンがアミンの沸点より上で0.05~1.5秒の平均接触時間内で変換され、変換は断熱的に行われる。

30

【0016】

EP-A-2 408 738は、高温でのホスゲン含有流の過剰に長い滞留時間の結果としてホスゲンが塩素と一酸化炭素に解離することが、どのように回避され得るかを開示する。この回避は、300℃より高い温度でのホスゲンの滞留時間を最大5秒に低減すること、および、ホスゲンに接触する熱伝達面積の温度がホスゲン温度より上20K以下であるとの制限を確立することにより、行われると言われる。

【0017】

EP-B-1 935 875は、気相で、イソシアネートをそれに相当する第一級アミンをホスゲンと反応させることによって調製する方法を開示し、それにおいては、液体が中に注入される冷却ゾーンを介して反応空間から反応混合物を導き出すことによって反応が停止され、冷却ゾーンにおける直接冷却は、直列に接続された2つ以上の冷却ゾーンにおいて一段階で行われる（反応混合物の「急冷」と呼ばれる）。

40

【0018】

WO2013/029918は、イソシアネートをそれに相当する第一級アミンをホスゲンと反応させることによって調製する方法について記載し、それは、気相プラントに対して様々な負荷でなんら問題もなく行うことも可能で、より詳しくは、部分的負荷範囲でプラントを運転する場合ですら、ホスゲン対アミンの比を上げるか、または1つもしくは複数の不活性物質をホスゲンおよび/もしくはアミンの流れに添加するかすることによ

50

て、いずれの場合にも混合および／または反応が、最適化された滞留時間枠内で進行すると言われる。この発明の方法は、既存のプラントの運転を様々な負荷で、生成物と方法の一定した品質とともに可能にするものである。これにより、異なる銘板能力をもったいくつかのプラントを備えておくことを不要にすることができる。

【0019】

この出願は、ホスゲン化の主要パラメータ、特に、個々の装置における共反応物の滞留時間などが、生産プラントの銘板能力での運転に対して最適化されており、これが、プラントが銘板能力より低いところで運転されるときに収率および生成物純度の点で問題になり得ることを教示する（ページ2の20～36行目参照）。部分的負荷でも（即ち、銘板能力での運転に比べてアミン流量を低減しても）、最適化された一狭い滞留時間枠を達成することができるように、ホスゲン流および／または不活性画分を増加させて（ページ6の4～8行目参照）、好ましくは、全ての成分の合計流量が銘板能力でのそれに実質的に相当するようにすることが提案されている（ページ3の5～19行目参照）。この出願は、ページ2に主張する発明の背景の記載で停止操作に実際言及してはいるが、運転中の生産プラントが最も有利に停止される（即ち、アミン流量およびホスゲン流量がゼロに等しい）具体的な方法について、何ら技術的教示を全く開示していない。この出願に開示される技術的処置（即ち、ホスゲン流量および／または不活性画分の増加）は、もっぱら、生産プラントの銘板能力より低いところでの運転の問題との関連において、かつ、銘板能力で運転されるプラントが銘板能力より低いところでの運転（即ち、アミンおよびホスゲン流量がゼロより有意に大きい）にいかにより有利に切り替えられ得るかという問題とともに、考察されるべきである（実施例参照）。

【0020】

記載した先行技術の方法は、最終生成物の品質を損なうことなくホスゲン化を行うことに成功しているが、少数の例を除いて、記載した方法はただ、通常の運転状態におけるものである。停止操作、即ち、途切れのない再起動を後で可能にするように気相ホスゲン化プラントを安全停止することに関する記載はない。

【0021】

当業者は、かかる連続的に運転される工業的工程が不必要に突然停止されるべきではないと認識している。気相ホスゲン化プラントの停止は、開放や、ホスゲン化プラントへの他の機械的介入と組み合わせる必要が必ずしもない、頻繁にある日常的な工業的操作である。実際には、生産プラントの目標銘板能力での連続運転に比べて、アミンに対するホスゲンの過剰に偏りのあり得ることが、停止の特徴である。かかる偏りは特に、例えば、圧力変動が結果的に逆混合を起こすときに起こる。これは、変換されるアミンの現状の流量が、プラントの目標銘板能力で変換されるアミンの目標流量に比べて非常に小さいときに特に、観察される。ホスゲン対アミンの比のこれらの量的な変動は、ポリウレアやアミン塩酸塩などの固体が沈殿することがあるので、不利な点である。さらに、不適当な停止の場合には、望ましくない、アミンの液滴の形成があり得る。したがって、気相ホスゲン化プラントの停止は、ここでの誤りが後の再起動や実際の連続的な生産を重大に混乱させることがある（例えば、プラントを通る十分な流量の反応物および生成物を確保するのに必要とされる圧力差の増加の結果として）ので、非常に重要な工程ステップである。

【発明の概要】

【0022】

したがって、気相ホスゲン化の分野における種々の進歩にもかかわらず、さらなる改善の必要性があった。この必要性に鑑み、本発明は、アミン（2）を、アミン（2）の第一級アミノ基に対して化学量論的に過剰なホスゲン（1）と反応させて、それに相当するイソシアネート（4）をもたらす、気相ホスゲン化プラント（100）の運転方法を提供し、上記気相ホスゲン化プラント（100）は、少なくとも、

(i) ホスゲン（1）に加えて不活性物質（3）を含んでもよい気体ホスゲン流（10）を供給する装置1000と、

(ii) アミン（2）に加えて不活性物質（3）を含んでもよい気体アミン流（20

10

20

30

40

50

）を供給する装置 2000 と、

(iii) 流れ 10 と 20 を混合する混合ゾーン (3100) であって、装置 1000 および装置 2000 に装置 (1100、2100) のそれぞれによって接続される混合ゾーン (3100) と、

(iv) 先に混合された流れ 10 および 20 のさらなる変換のために混合ゾーン (3100) の下流に配置される反応ゾーン (3200) と、

(v) 反応を終わらせるために反応ゾーン (3200) の下流に配置される反応停止ゾーン (4000) と、
必要に応じて、

(vi) 未変換ホスゲン (1“) の回収およびリサイクルのための装置 (5100) と、純粋な形態で調製されたイソシアネートを得るための装置 (5200) とを含んでなる処理部分 (5000) と、
を含んでなり、

気相ホスゲン化プラント (100) の通常運転において、ホスゲンガス流 (10) 中のホスゲン (1) は、好ましくは新しいホスゲン (1') と装置 5100 で回収およびリサイクルされたホスゲン (1“) との混合物であり、気相ホスゲン化プラント (100) は、次のステップ：

(I) 装置 2100、混合ゾーン (3100)、反応ゾーン (3200)、および反応停止ゾーン (4000) を通して気体不活性ガス流 (30) を維持しながら、アミン質量流量 M' (2) をゼロに低減し；

(II) 気相ホスゲン化プラント (100) の通常運転において、 M' (2) がゼロになる瞬間から計算して、装置 1000 より流出から反応停止ゾーン (4000) より流出までのホスゲン (1) の滞留時間の少なくとも 10 倍、好ましくは滞留時間の少なくとも 30 倍、より好ましくは滞留時間の少なくとも 60 倍、最も好ましくは滞留時間の少なくとも 90 倍に相当する時間が経過した後のみ、装置 1100、混合ゾーン (3100)、反応ゾーン (3200)、および反応停止ゾーン (4000) を通して気体不活性ガス流 (30) を維持しながら、装置 1000 を出るホスゲンの質量流量 M' (1) をゼロに低減し；

(III) 装置 1000 を出るホスゲンの質量流量 M' (1) がゼロになる瞬間から計算して、混合ゾーン (3100) への流入から反応停止ゾーン (4000) より流出までの不活性ガス流 (30) の滞留時間の少なくとも 3 倍、好ましくは少なくとも 100 倍、より好ましくは少なくとも 200 倍、最も好ましくは少なくとも 350 倍に相当する時間の間、少なくとも (I) からの不活性ガス流 (30)、好ましくは (I) および (II) からの不活性ガス流 (30) を維持する、
ステップを運用することによって停止される。

【発明の具体的説明】

【0023】

本発明によれば、気相ホスゲン化とは、アミンをそれに相当するイソシアネートにホスゲン化するための工程管理方式を意味するものと理解され、ここで、気体状態のアミンが反応してイソシアネートをもたらす、反応の過程で、全ての存在する成分（反応物、生成物、中間体、いかなる副生成物も、いかなる不活性物質も）が、反応ゾーンを通過する間に、全ての存在する成分の合計質量に以下それぞれ基づいて少なくとも 95.0 質量%の程度にまで、好ましくは少なくとも 98.0 質量%の程度にまで、より好ましくは少なくとも 99.0 質量%の程度にまで、なおもより好ましくは少なくとも 99.8 質量%の程度にまで、特に少なくとも 99.9 質量%の程度にまで、気相で残存する。

【0024】

プラント内部分における成分の滞留時間とは、標準状態での成分の体積流量 (V_n/h として報告され、式中、 V_n は標準状態下の m^3 (「標準立方メートル」) を表す) と、問題となっているプラント内部分の内部流れ体積 (m^3 で報告される) の比を指す。標準立方メートル V_n は、ガス体積が

10

20

30

40

50

- ・ 1. 0 1 3 2 5 バールの圧力 p_n 、
- ・ 0 % のエア（乾燥ガス）湿度、および
- ・ 2 7 3 . 1 5 K の温度 T_n ($t_n = 0^\circ\text{C}$) (D I N 1 3 4 3、S T P D による標準状態)、

であれば、1 立方メートルの体積 V を有するガス体積である。

【0025】

気相ホスゲン化プラント (100) の通常運転におけるホスゲン (1) の滞留時間は、ステップ (I I) に関連し、通常運転における装置 1000 を出るホスゲンの既知の体積流量 (いかなる不活性物質成分も存在しない) と、材料が通って流れる装置にそれらを接続するパイプラインを含めたものの既知の内部容積とから決定される算出パラメータである。同様に、不活性ガス流 (30) の滞留時間は、ステップ (I I I) に関連し、計算によって決定される。これは、装置 1000 を出る質量流量 M' (1) がゼロに達するときに存在する不活性ガス流 (30) の体積流量に基づく。最も簡単な実施態様では、この不活性ガス流 (30) は、(I) からの不活性ガス流よりなる。しかしながら、(I I I) では、好ましくは、(I I) からの不活性ガス流がまだ維持される。この後者の実施態様では、したがって、(I I I) における不活性ガス流は、(I) および (I I) よりの不活性ガス流を合わせたものからなる。

10

【0026】

適切なアミン (2) は、特に、イソホロンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ビス (p-アミノシクロヘキシル) メタン、トリレンジアミン、およびジフェニルメタンジアミンである。

20

【0027】

本発明において、表現「気相ホスゲン化プラントの停止」は、例えばメンテナンス運転を行うために、(変換されるアミンの目標質量流量 M'_{target} (2) [例えば t (アミン) / h]) として表現される、或る時点における目標生産量で運転されている) 運転中の気相ホスゲン化プラントを停止するのに必要とされる全ての工程ステップを包含する。 M'_{target} (2) での気相生産プラント (100) の運転を、本発明においては、通常運転という。 M'_{target} (2) は、気相生産プラント (100) の銘板能力 $M'_{nameplate}$ (2) での M'_{target} (2) の値に対応し得るが、但しその必要はない。生産プラントの銘板能力は、専門家の分野では、全ての計画されたプラント停止を考慮に入れた、1 年あたりに生成される生成物のメートルトン (「1 年当りメートルトン」) として報告される。

30

【0028】

本発明において、数えられるパラメータに関する用語「a」は、単に不定冠詞として、また、これが例えば「正確に 1」の追加によって明示的に述べられるときは単に数「1」として、理解されるものとする。例えば、表現「a reaction zone」は、(直列または並列に接続された) 2 つ以上の反応ゾーンの存在の可能性を除外しない。

【0029】

気相ホスゲン化プラント (100) の停止のためには、最初にアミン質量流量 M' (2) だけが値 M'_{target} (2) からゼロに低減されることが本発明には重要である。停止操作では、アミンは常にホスゲンより先に停止され、これが、ホスゲン供給装置へのアミンの逆混合を防ぎ、気相ホスゲン化プラント (100) の停止の間でもアミンに対してホスゲンが過剰であることを確実にする。本発明による、不活性ガス流 (30) でアミン供給装置をパージすることが、アミン供給装置へのホスゲンの逆流 (逆混合) を防ぐ。装置 2100 (および好ましくはさらに装置 1100)、混合ゾーン (3100)、反応ゾーン (3200)、および反応停止ゾーン (4000) を不活性ガス流 (30) でパージすることは、装置 1000 を出るホスゲンの質量流量 M' (1) がゼロになる瞬間から計算して、混合ゾーン (3100) の始まりから反応停止ゾーン (4000) よりの流出までの、(I) からの不活性ガス流 (30) の滞留時間、好ましい実施態様では (I) および (I I) を合わせて構成される不活性ガス流 (30) のそれ、の 3 倍、好ましくは 1

40

50

00倍、より好ましくは200倍、最も好ましくは350倍に相当する時間以後に、停止される。

【0030】

本発明のステップは、以下において詳細に説明する。文脈から逆のことが当業者に明らかでなければ、本明細書の種々の実施態様を所望の通りに相互に組み合わせることができる。

【0031】

本発明によれば、気相ホスゲン化プラント(100)は、上に(i)～(v)として列記した装置を少なくとも含んでなる(好ましくは存在する処理部分と通常運転中の流れとを含めた、本発明に従って用いられる気相ホスゲン化プラント(100)の装置を示す図1も参照のこと)。

10

【0032】

(i) 気体ホスゲン流(1000)を供給する装置として、先行技術から知られ、ホスゲンを気相に変換するために適切である、いかなる装置を使うことも原則的には可能である。好ましくは、ホスゲンガスは、DE102009032413A1で段落[0081]～[0118]に記載される通りに、蒸留カラムにおける蒸留または部分的蒸発によって発生される。エネルギーは、考えられる任意の蒸発器、例えば自然循環蒸発器、上昇薄膜蒸発器、および流下膜式蒸発器によって、カラムの底で供給することができる。流下膜式蒸発器が特に好ましい。

【0033】

20

(ii) 気体アミン流(2000)を供給するための装置としては、当業者に既知の蒸発装置など、先行技術から知られ、アミンを気相に変換するために適切である、いかなる装置を用いることも原則的に可能である。一つの好ましい実施態様では、装置2000は、アミン(2)の蒸発のための装置とその後の過熱のための装置を含んでなる。とりわけ特に好ましいのは、液滴分離器が蒸発システムと過熱システムとの間に設置されている、かつ／または蒸発装置も液滴分離器の機能を有している、複数段階の蒸発および過熱システムである。適切な液滴分離器は、例えば、"Droplet Separation", A. Burkholz, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim - New York - Basle - Cambridge, 1989に記載される。流れ方向に最後の加熱器を出た後、目標温度に予熱された気体反応物流(20)は反応空間に供給される。

30

【0034】

(iii) 本発明に従って使用可能な混合ゾーン(3100)は、好ましくはEP-A-2 196 455、特に段落[0047]～[0049]、およびEP-A-1 935 876、特に段落[0027]～[0029]に記載されるような当業者に既知の方法で、構成することができる。混合ゾーンは、通常運転において流れ(10)と(20)が互いに最初に合流するところで始まる。混合ゾーン(3100)への流入とも言われるこの箇所、停止操作の間、ステップ(II)の開始の後、(I)および(II)からの不活性ガス流は混合されて、共通の不活性ガス流をもたらし、反応停止ゾーン(4000)からの流出の前のその滞留時間は、ステップ(III)の最低持続時間の計算の基礎を形成する。

40

【0035】

(iv) 混合ゾーン(3100)において始めて互いに合流するアミンとホスゲンのガス流は、遅延装置である反応ゾーン(3200)でさらに変換される。混合ゾーン(3100)と反応ゾーン(3200)はまた、好ましくは、EP 2 196 455 A1、特に段落[0042]～[0049]に記載されるように、単一の装置である反応器(3000)の中に組み合わせることもできる。

【0036】

本発明に従って、気体のホスゲンガス流を供給するための装置(1000)および気体のアミンガス流を供給するための装置(2000)を混合ゾーン(3100)に接続する装置1100および2100は、それぞれのガス流(10)または(20)を装置100

50

0 および 2 0 0 0 から混合ゾーン (3 1 0 0) へ移動させるのに適切な装置である。これらの装置は、ガス流の運搬のためのパイプラインだけでなく、好ましくは、混合ゾーン (3 1 0 0) におけるホスゲンガス流 (1 0) とアミンガス流 (2 0) の強力な混合を確実にするノズル装置をもまた含んでなる。ガス流 (1 0) および (2 0) のそれぞれを個別に混合ゾーン (3 1 0 0) に注入することが可能である。しかしながら、好ましいのは、装置 1 1 0 0 および 2 1 0 0 のパイプラインが共通のノズル装置 (図 1 には図示せず) の中通じる実施態様である。この実施態様では、2 つのガス流のうちの 1 つ、好ましくはアミンガス流 (2 0) が、好ましくは円筒状である容器の中央に配置された内部ノズルを通して混合ゾーン (3 1 0 0) に供給される。もう一方のガス流、好ましくはホスゲンガス流 (1 0) は、内部ノズルの外壁と容器の内壁とによって形成される環状空間を通して導入される。内部ノズルの流出口で 2 つのガス流は混合される (= 混合ゾーンの開始)。かかる実施態様は、例えば EP-A-1 449 826 の図 1 に示される。この場合、装置 1 1 0 0 および 2 1 0 0 は、互いの中および混合ゾーン (3 1 0 0) の中へ部分的に組み込まれる。EP-A-1 449 826 の図 2 に示されるように、単一の中央ノズルの代わりにいくつかの個別のノズルから構成される装置を用いることもまた可能である。本発明に従って、装置 1 1 0 0 および 2 1 0 0 に使用可能なさらなる実施態様は、例えば、EP-A-2 196 455、特に段落 [0047] ~ [0048]、および EP-A-1 935 876、特に段落 [0027] ~ [0028] に記載される。

【0037】

(v) 本発明に従って使用可能な反応停止ゾーン (4 0 0 0) は、当業者に既知である。好ましいのは、EP 1 935 875 B1、特に段落 [0024] および [0025] に記載される実施態様である。反応停止ゾーン (4 0 0 0) では、イソシアネート (4) だけでなく実質的に塩化水素副生成物および未変換ホスゲンをも含んでなる反応の粗生成物 (4 0) は、好ましくは、不活性溶剤 (好ましくはオルトジクロロベンゼン、ODB) をガス流 (4 0) の中に、必要に応じて、先に形成されリサイクルされたイソシアネート (4) の一部と一緒に注入することによって、急速に冷却される。好ましくは、粗反応生成物 (4 0) は、反応停止ゾーンの中で気体成分 (蒸気、5 0) と液体成分 (6 0) に分離される。好ましくは、反応停止ゾーンは、装置 1 0 0 0 を出るホスゲンの質量流量 M' (1) がゼロになって以後に、非運転状態にされる。より好ましくは、反応停止ゾーンは、装置 1 0 0 0 を出るホスゲンの質量流量 M' (1) がゼロになる瞬間から計算して、混合ゾーン (3 1 0 0) への流入から反応停止ゾーン (4 0 0 0) よりの流出までの不活性ガス流 (3 0) の滞留時間の 3 倍、好ましくは少なくとも 1 0 0 倍、より好ましくは少なくとも 2 0 0 倍および最も好ましくは少なくとも 3 5 0 倍に相当する時間の後にしない。

【0038】

本発明の方法の特に好適な構成では、イソシアネート (4) を液体混合物 (6 0) から単離するために、反応停止ゾーン (4 0 0 0) で得られる粗生成物が、同じ気相ホスゲン化プラント (1 0 0) において処理される。この場合、気相ホスゲン化プラント (1 0 0) は、追加的に

(vi) 処理部分 (5 0 0 0)、
を含んでなる。

【0039】

処理に適切な装置は、WO 2 0 1 1 / 0 0 3 5 3 2、特にページ 5 の 1 9 行目 ~ ページ 2 8 の 5 行目、ならびに EP 1 3 7 1 6 3 6 B1、EP 1 3 7 1 6 3 5 B1、および EP 1 4 1 3 5 7 1 B1 の、いずれの場合も文書全体に記載される。処理部分 (5 0 0 0) は、未変換ホスゲンを回収しリサイクルする (かつ塩化水素副生成物を除去する) 装置 (5 1 0 0) と、純粋な形態で調製されたイソシアネートを得る (かつ、必要に応じて、不活性溶剤をリサイクルする) 装置 (5 2 0 0) とに分割することができる。処理部分は、図 1 では、下に与えられる詳細がなく、単に模式的に示される。より詳しくは、処理部分 (5 0 0 0) は、不活性溶剤で洗浄することによって反応停止ゾーン (4 0 0

0)よりの蒸気(50)からイソシアネートを除去する洗浄カラム(5110)と、不活性溶剤中での吸着によって洗浄カラム(5110)よりの蒸気からホスゲンを回収し、その結果塩化水素および不活性物質(70)がホスゲンから分離するホスゲン吸着カラム(5120)と、ホスゲンおよび不活性溶剤を分離するホスゲン脱着カラム(5130)と、を装置5100に含んでなり、特に低沸点溶剤(特に、反応停止ゾーンよりの不活性溶剤)を粗イソシアネートから除去する溶剤カラム(5210)と、精製最終生成物が得られるように特に高沸点溶剤(例えば、ポリウレタ含有残留物)を、溶剤カラムで予備精製されたイソシアネートから除去する精密精製カラム(5220)と、を装置5200に含んでなる。

【0040】

10

気体ホスゲン流(10)を供給する装置(1000)をホスゲン脱着カラム(5130)に組み込んで、ホスゲン脱着カラム(5130)の中で、処理から来る溶剤含有ホスゲン流が新しいホスゲン(1')と一緒に蒸発され蒸留されるようにすることが可能である(図1には図示せず)。得られた気体ホスゲンは、装置1100を通して混合ゾーンに供給され、一方、除去された不活性溶剤は、好ましくは、洗浄カラム(5110)および/またはホスゲン吸着カラム(5120)に導かれる。

【0041】

変換されるアミンの所望の目標質量流量が $M'_{target}(2)$ である気相ホスゲン化プラント(100)の運転の間、流れ20におけるアミン(2)の第一級アミノ基に対して化学量論的過剰で、理論の少なくとも150%、より好ましくは理論の160%~350%、最も好ましくは理論の170%~300%のホスゲン(1)が流れ10において存在するように、流れ10と20の組成物および質量流量は好ましくは互いに対して適合される。理論的には、1モルのホスゲンは1モルのアミノ基と反応し、これは、2モルのホスゲンが理論的に1モルのジアミンと反応することを意味する。所望の目標質量流量 $M'_{target}(2)$ は、典型的なプラント稼働率、即ち、プラントを構成するに当たって基づいた、特定の期間内に生産されるイソシアネートの量(概して、1年当りのメートルトンとして報告される)に基づく、気相ホスゲン化プラントの銘板能力に対応し得る。好ましくない販売状況によって必要とされる場合には、所望の目標質量流量 $M'_{target}(2)$ が低くなることも勿論ある。これは、本発明の方法に重要ではない。例えば、困難な市場環境のために一時的に銘板能力の50%でしか運転されていない気相生産プラント(100)に本発明の方法を適用することが充分考えられる。困難な市場状況の間、通常の生産運転は、したがって、アミン質量流量 $M'_{target}(2) = 0.5 \cdot M'_{nameplate}(2)$ に対応する。

20

30

【0042】

気体ホスゲン流(10)は、ホスゲン(1)だけでなく、不活性物質(3)もまた含有する。本発明に従って使用可能な不活性物質(3)としては、窒素、ヘリウム、またはアルゴンなど、室温および標準圧力で既に気体である物質だけでなく、室温および標準圧力で液体である不活性有機溶剤、例えば、ハロゲン置換を有していてもよい芳香族炭化水素、例えばクロロベンゼンまたはジクロロベンゼン(全ての異性体、好ましくはオルトジクロロベンゼン)の蒸気もまた挙げられる。特に好ましいのは、窒素を用いてホスゲンを希釈することである。ホスゲンガス流(10)における不活性物質(3)の割合を、先行技術の従来式の方法で選んでもよい。

40

【0043】

同様に、アミン(2)だけでなく、気体アミン流(20)もまた不活性物質(3)を含有することが可能である。この場合、ホスゲンガス流(10)のために上に記載された同じ不活性物質(3)が可能である。流れ(10および20)の両方が不活性物質(3)を含有する場合、好ましいのは、同じ不活性物質(3)を用いることである。

【0044】

目標質量流量 $M'_{target}(2)$ に対する所望の値で気相ホスゲン化プラント(100)を運転することは、先行技術から知られる方法によって行うことができる。好まし

50

くは、これを目的として、混合ゾーン（３１００）で生成される反応混合物は、逆混合を回避しながら、反応ゾーン（３２００）を通して連続的に導かれ、そこで、好ましくは２００℃～６００℃の温度および８０ｍｂａｒ～２５００ｍｂａｒの絶対圧力で、０．０５～１５秒の平均接触時間内に、断熱的または等温的方法、好ましくは断熱的方法で、所望のイソシアネート（４）を含んでなる気体工程生成物に変換される。適切な実施態様は、ＥＰ２ １９６ ４５５Ｂ１およびＥＰ１ ９３５ ８７６Ｂ１に記載される。

【００４５】

反応停止ゾーン（４０００）では、反応ゾーン（３２００）から流出する気体工程生成物（４０）は、急速に冷却される。これは、好ましくは、不活性溶剤と接触することによって達成され、その温度は、イソシアネート（４）の沸点より低く、変換されるアミンに相当する塩化カルバモイルの分解温度より高く維持される。適切な実施態様は、ＥＰ１ ９３５ ８７５Ｂ１に記載される。このステップで凝縮されないいかなるイソシアネート（４）も、好ましくは、反応停止ゾーン中に残存するガス混合物から洗浄液体で洗浄することによって除去され、好ましくは、反応停止ゾーン（４０００）で得られる凝縮物（６０）と組み合わせられる。適切な実施態様は、ＥＰ１ ９３５ ８７５Ｂ１、特に段落〔００２４〕および〔００２５〕に記載される。

【００４６】

この後、所望のイソシアネート（４）は、このようにして得られた粗液体工程生成物（６０）から蒸留によって単離される。適切な実施態様は、当業者に既知であり、例えば、ＷＯ２０１３／１３９７０３、ＥＰ１ ４１３ ５７１Ｂ１、ＥＰ１ ３７１ ６３５Ｂ１、ＥＰ１ ３７１ ６３６Ｂ１に、記載される。

【００４７】

反応で未変換のホスゲンの大部分は、反応停止ゾーン（４０００）で得られる気相（５０）中に残存する。このホスゲンがリサイクルできるように、好ましくは存在する処理部分５０００の装置５１００でこの気相を処理することが好ましい。このステップは、先行技術から十分に周知である。適切な実施態様は既に、上で詳しく記載されている。

【００４８】

かかる方法で運転される気相ホスゲン化プラントを停止するために、本発明に従って次のステップが行われる。

【００４９】

本発明の方法のステップ（Ｉ）では、混合および反応ゾーンへのアミン供給が停止される。これは、装置２０００に導入されるアミン質量流量 M' （２）を値 M'_{target} （２）からゼロに低減することによって達成される。この低減は、連続的または段階的に、好ましくは連続的に実施される。

【００５０】

このステップ（Ｉ）の間、不活性ガス流（３０）は、装置２１００、混合ゾーン（３１００）、反応ゾーン（３２００）、および反応停止ゾーン（４０００）を通して維持される（図２もまた参照）。不活性ガス流（３０）は、少なくとも１つの不活性物質（３）からなり、適切な不活性物質は、ガス流（１０）中のホスゲンの任意の希釈について上で詳しく記載されたのと同じである。好ましくは、この不活性ガス流（３０）は、既存の圧力条件下でアミン（２）の露点より上の温度を有する。しかしながら、好ましくは、温度は、装置にまだ存在する反応物または生成物の熱的分解のリスクがあり得ると考えられるほど高い、ということはない。本発明によれば、好ましいのは、２００℃～６００℃の範囲、より好ましくは２００℃～５００℃の範囲、最も好ましくは２５０℃～５００℃の範囲にある温度である。

【００５１】

ステップ（Ｉ）における不活性ガス流（３０）の維持は、室温および標準圧力で好ましくは液体である不活性物質（３）を、ステップ（Ｉ）の不活性ガス流（３０）にとって望ましい温度より低い温度 T_3 （即ち、好ましくは２００℃未満）で、装置２０００に導入し、そこでそれを加熱し、次いでそれを装置２１００および不活性化させるためのさらな

10

20

30

40

50

るプラント内部分へ導くこと (a) によって達成することができる。変形 (a) では、不活性ガス流 (30) は、このようにして装置 2000 で供給される。この実施態様は、特に、室温および標準圧力で液体である不活性物質 (3) の蒸気で反応混合物が通常運転中の反応の間に希釈されるときに有利である。液体形態の不活性物質 (3) を装置 2000 に導入し、そこでそれを 1 回だけ蒸発することが可能である。変形 (a) で特に適切な不活性物質 (3) は、ハロゲン置換を有していてもよい芳香族炭化水素、例えばクロロベンゼンまたはジクロロベンゼン (全ての異性体、好ましくはオルトジクロロベンゼン) など、不活性溶剤である。装置 2000 において、不活性物質 (3) は、好ましくは $200^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $200^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $250^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度 T_{30} と、好ましくは $100\text{ mbar} \sim 3000\text{ mbar}$ 、より好ましくは $150\text{ mbar} \sim 2800\text{ mbar}$ 、最も好ましくは $200\text{ mbar} \sim 2500\text{ mbar}$ の絶対圧力 p_{30} とを有する不活性ガス流 (30) を得るように加熱される (即ち、液体として導入される場合に蒸発される)。流れ (3) と (30) は、化学組成の点では異ならないが、単に温度および場合によっては圧力の点で異なる。装置 2000 に導入された流れ (3) が気体形態で装置 2000 を出るように加熱された後、それは、流れ (30) と言われる。

10

【0052】

好ましくは $200^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $200^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $250^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度 T_{30} 、および好ましくは $100\text{ mbar} \sim 3000\text{ mbar}$ 、より好ましくは $150\text{ mbar} \sim 2800\text{ mbar}$ 、最も好ましくは $200\text{ mbar} \sim 2500\text{ mbar}$ の絶対圧力 p_{30} で不活性ガス流 (30) を装置 2000 に直接導入し、それから装置 2100 および不活性化させるための他のプラント内部分に移動させること (b) もまた可能である。この実施態様では、さらに装置 2000 に導入された不活性ガス流 (30) を上で規定した温度範囲の範囲内で加熱することもまた可能である。あるいは、不活性ガス流 (30) は、装置 2100 に直接供給することもできる。この後者の実施態様では、好ましくは、アミンの質量流量 $M' (2)$ をゼロに低減した後、装置 2100 の一部である、装置 2000 と混合ゾーン (3100) の間のパイプラインは、特に好ましくは、装置 2000 のすぐ後で閉じられる。変形 (a) は、構成がどうであれ、反応混合物が通常運転中の反応の間、窒素、ヘリウム、またはアルゴンなど、室温および標準圧力で既に気体形態である不活性物質で希釈されている場合に、特に有利である。

20

30

【0053】

装置 2000 からのアミン (2) の供給が完全に停止するまで、装置 2000 中の圧力 p_{2000} は、不活性物質流 (30) を中に供給することによって、混合ゾーン (3100) 中の圧力 p_{3100} より上の値にまで好ましくは調整される。この場合、 p_{3100} の値は、好ましくは 80 mbar (絶対) $\sim 2500\text{ mbar}$ (絶対) であり、一方、値 p_{2000} は、好ましくは 100 mbar (絶対) $\sim 3000\text{ mbar}$ (絶対) である。

【0054】

本発明の方法のステップ (II) では、装置 1000 を出るホスゲンの質量流量 $M' (1)$ は、値 $M'_{\text{target}} (1)$ からゼロに低減される。これは、連続的または段階的に、好ましくは連続的に達成される。ステップ (II) は、気相ホスゲン化プラント (100) の通常運転において、 $M' (2)$ がゼロになる瞬間から計算して、装置 1000 よりの流出から反応停止ゾーン (4000) よりの流出までのホスゲン (1) の滞留時間の少なくとも 10 倍、好ましくは滞留時間の少なくとも 30 倍、より好ましくは滞留時間の少なくとも 60 倍、最も好ましくは滞留時間の少なくとも 90 倍に相当する時間が経過した後にのみ、行われる。このステップでは、気体不活性ガス流 (30) は、装置 1100、混合ゾーン (3100)、反応ゾーン (3200)、および反応停止ゾーン (4000) を通して維持される (図 3 もまた参照)。不活性ガス流 (30) は、少なくとも 1 つの気体不活性物質 (3) からなり、適切な不活性物質は、ガス流 (10) 中のホスゲンの任意の希釈について上で詳しく記載されたのと同じである。

40

【0055】

50

ステップ (I I) における不活性ガス流 (30) の維持は、室温および標準圧力で好ましくは液体である不活性物質 (3) を、ステップ (I I) の不活性ガス流 (30) にとって望ましい温度より低い温度 T_3 で、装置 1000 に導入し、そこでそれを加熱し、次いでそれを装置 1100 および不活性化させるための他のプラント内部分へ導くこと (a) によって達成することができる。好ましくは、ステップ (I I) の不活性ガス流 (30) の温度は、 $200^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $200^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $250^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ である。この実施態様は、特に、室温および標準圧力で液体である不活性物質 (3) の蒸気で反応混合物が通常運転中の反応の間に希釈されるときに有利である。液体形態の不活性物質 (3) を装置 1000 に導入し、そこでそれを 1 回だけ蒸発することが可能である。変形 (a) で特に適切な不活性物質 (3) は、ハロゲン置換を有していてもよい芳香族炭化水素、例えばクロロベンゼンまたはジクロロベンゼン (全ての異性体、好ましくはオルトジクロロベンゼン) など、不活性溶剤である。装置 1000 において、不活性物質 (3) は、好ましくは $200^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $200^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $250^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度 T_{30} と、好ましくは $100\text{mbar} \sim 3000\text{bar}$ 、より好ましくは $150\text{mbar} \sim 2800\text{mbar}$ 、最も好ましくは $200\text{mbar} \sim 2500\text{mbar}$ の絶対圧力 p_{30} とを有する不活性ガス流 (30) を得るように加熱される (即ち、液体として導入される場合に蒸発される)。流れ (3) と (30) は、化学組成の点では異なるが、単に温度および場合によっては圧力の点で異なる。装置 1000 に導入された流れ (3) が気体形態で装置 1000 を出るように加熱された後、それは、流れ (30) と言われる。ステップ (I) を変形 (a) に従って実行する場合、ステップ (I I) も変形 (a) に従って実行することが好ましい。

【0056】

好ましくは $200^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $200^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $250^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度 T_{30} 、および好ましくは $100\text{mbar} \sim 3000\text{mbar}$ 、より好ましくは $150\text{mbar} \sim 2800\text{mbar}$ 、最も好ましくは $200\text{mbar} \sim 2500\text{mbar}$ の絶対圧力 p_{30} で不活性ガス流 (30) を装置 1000 に直接導入すること (b) もまた可能である。この実施態様では、さらに装置 1000 に導入された不活性ガス流 (30) を上で規定した温度範囲の範囲内で加熱することもまた可能である。あるいは、不活性ガス流 (30) は、装置 1100 に直接供給することもできる。変形 (b) は、構成がどうであれ、反応混合物が通常運転中の反応の間、窒素、ヘリウム、またはアルゴンなど、室温および標準圧力で既に気体形態である不活性物質で希釈されている場合に、特に有利である。ステップ (I) を変形 (b) に従って実行する場合、ステップ (I I) も変形 (b) に従って実行することが好ましい。

【0057】

気相ホスゲン化プラント (100) の通常運転において、 $M' (2)$ がゼロになる瞬間から計算して、装置 1000 よりの流出から反応停止ゾーン (4000) よりの流出までのホスゲン (1) の滞留時間の少なくとも 10 倍、好ましくは滞留時間の少なくとも 30 倍、より好ましくは滞留時間の少なくとも 60 倍、最も好ましくは滞留時間の少なくとも 90 倍に相当する時間が経過した後のみステップ (I I) を実施する効果は、残存量の未変換アミン (2) がホスゲン化できることである。

【0058】

一つの好ましい実施態様では、気相ホスゲン化プラント (100) は、処理部分 (5000) を含む。その場合、気相ホスゲン化プラント (100) の通常運転において、ホスゲンガス流 (10) におけるホスゲン (1) として、新しいホスゲン (1') および装置 5100 で回収されたリサイクルホスゲン (1'') の混合物を用いることが特に好ましい。この工程管理方式は、本発明の方法のステップ (I I) の特に有利な構成をさらに可能とし、その効果によれば、アミン質量流量 $M' (2)$ がゼロに低減された後、

(I I. a) まず、新しいホスゲン (1') の供給を停止し、次いで、

(I I. b) 気相ホスゲン化プラント (100) の通常運転において、 $M' (2)$ がゼロになる瞬間から計算して、装置 1000 よりの流出から反応停止ゾーン (4000)

10

20

30

40

50

よりの流出までのホスゲン（１）の滞留時間の少なくとも１０倍、好ましくは滞留時間の少なくとも３０倍、より好ましくは滞留時間の少なくとも６０倍、最も好ましくは滞留時間の少なくとも９０倍に相当する時間が経過した後にのみ、装置１０００を出るホスゲンの質量流量 M' （１）がゼロとなるようにリサイクルホスゲン（１＂）の供給もまた停止し、

それとともに、上に詳しく記載されるように、装置１１００、混合ゾーン（３１００）、反応ゾーン（３２００）、および反応停止ゾーン（４０００）を通して、かつ、必要に応じて少なくとも装置５１００の各部を通して、気体不活性ガス流（３０）がステップ（ⅠⅠ．a）および（ⅠⅠ．b）の間維持される。

【００５９】

気相ホスゲン化プラント（１００）が処理部分５０００を含むかどうかにかかわらず、ステップ（Ⅰ）および（ⅠⅠ）は、好ましくは、１２時間未満の内に、好ましくは６時間未満の内に、より好ましくは３時間未満の内に、最も好ましくは１時間未満の内に行われる。好ましくは、ステップ（Ⅰ）および（ⅠⅠ）において、同一組成の不活性ガス流（３０）が用いられる。

【００６０】

（Ⅰ）からの不活性ガス流（３０）は、装置１０００を出るホスゲンの質量流量 M' （１）がゼロになる瞬間から計算して、混合ゾーン（３１００）への流入から反応停止ゾーン（４０００）よりの流出までの不活性ガス流（３０）の滞留時間の３倍、好ましくは１００倍、より好ましくは２００倍、最も好ましくは３５０倍に少なくとも相当する時間の間維持される（ⅠⅠⅠ）。一つの好ましい実施態様では、同時に、（ⅠⅠ）よりの不活性ガス流もまた維持され、この場合、（Ⅰ）と（ⅠⅠ）からの合わさった不活性ガス流の滞留時間は極めて重要である。ステップ（ⅠⅠⅠ）に続いて、冷却の後、プラント内部分をメンテナンス操作のために開放してもよい。

【００６１】

ステップ（Ⅰ）および（ⅠⅠ）からの不活性ガス流（３０）は、反応停止ゾーン（４０００）から流出した後か、もし存在する場合は、好ましくは処理装置５１００の少なくとも部分を通じた後か、好ましくは、オフガス放出を通して放出される。処理部分（５０００）を組み込む本発明の方法の好適な構成では、ステップ（Ⅰ）および（ⅠⅠ）からの不活性ガス流（３０）は、好ましくは、上に詳しく記載される洗浄カラム（５１１０）装置およびホスゲン吸着カラム（５１２０）装置を通過し、次いで、放出される。

【００６２】

２つ以上の反応ゾーン（３２００）を並列に運転しなければならない場合は、上に記載の通り、それらを順次停止することが好ましいが、義務的ではない。二次的システム（ＨＣ１吸着、ホスゲン吸着、任意の溶剤処理、またはほかにはオフガス処理など）の寸法は、停止に必要とされる不活性ガス流（３０）の体積が管理可能であるようなものでなければならない。

【００６３】

全ての反応物通路が同時に停止されると、上に記載される問題が起こりうる。ホスゲンが装置２１００（好ましくはアミノノズル）に流れ込むことがあり、閉塞、ポリウレア焼き付き等につながり得る。加えて、少なくとも短時間にホスゲンの量は、連続的生産において目標質量流量 M'_{target} （２）で望まれるホスゲン過剰量より大幅に低くなり、流れ平衡が崩れて混合が制御されないの、やはり副生成物が生じる。反応空間における反応物の滞留時間は、両方の反応物流が同時に停止されると、中断される。

【００６４】

したがって、気相ホスゲン化プラント（１００）の停止のための本発明の手順は、再起動のためには次の利点をもたらす。

i) 装置２１００（好ましくはアミノノズル）を清浄化するためにプラントを停止しなければならなかったのであるが、装置２１００（好ましくはアミノノズル）および混合ゾーン（３１００）における閉塞が回避され、それによって、複数回の起動のためのいか

10

20

30

40

50

なる必要事項も回避されること。

i i) (i)の結果としての省エネ。

i i i) 焼き付き材料や堆積物の発生のために停止と再起動を繰り返す、という必要がないので、気相ホスゲン化プラントの生産性を増加させること。

i v) ホスゲン生産における生産性の増加および供給原料の損失の最少化。

v) ホスゲン化プラント(100)に対する熱応力が起動操作の減少によって低減されるので、生産が均質化し、プラント信頼性が増加すること。

v i) 相対的収率の増加を伴う、副生成物形成の低減および生成物に対する熱応力の縮小。

v i i) 工程の稼動時間の延長を伴う、機器の中(例えば、装置2000および装置2100の中、または反応停止前の反応ゾーンの中)の沈殿物、焼き付き材料、および閉塞が、回避または低減されること。

v i i i) 機器を清浄化した後の廃棄物のレベルが低いこと(例えば、除去すべきポリウレアがより少ない、腐食を誘発する可能性のある洗浄水が回避されること)。

i x) 繰り返される不良な起動および停止の結果として生じ得る規格外材料が、回避されること。したがって、かかる不良品質の起動材料を、良質のポリイソシアネートを使って削減したり、最悪の場合でも焼却したりする必要がない。

【0065】

このようにして、本発明の方法は、気相ホスゲン化プラントの停止の間アミンガス流(20)へのホスゲン(1)の逆混合を回避することを通して、プラントを途切れなく再起動することと、それに、中断時間が低減されるかまたは理想的な場合にはゼロである技術的に途切れのない方法で形成された粗イソシアネートを引き続いて処理することとを可能にし、直接的に高い最終生成物品質をもたらす。このようにして、停止の間の複雑な清浄操作は、回避するか、少なくとも範囲を小さくすることができる。

【実施例】

【0066】

p p mまたは%での含有量の数値は、それぞれの物質／物質の流れの合計質量に基づく質量部である。

【0067】

通常運転における「ならし運転した」気相生産プラント(100)でトリレンジイソシアネート(TDI)を調製するための一般的条件

(図1(簡易図)も参照)

トリレンジアミン(TDA)(2)を、窒素(3)と一緒にアミン蒸発器(2000)の中で連続的に蒸発させる。12t/hの気体TDA(2)を含有する、このようにして得られたアミンガス流(20)を、ホスゲン化反応器(3000)のほうを向いたアミノズルが先端にある導管(2100)を通してホスゲン化反応器(3000)の中に連続的に注入する。蒸発器(2000)より離れてからアミノズルより流出するまでのTDA流(20)の滞留時間は5秒である。同時に、E P-A-1 362 847に開示されるように用いられるホスゲン精留器を通して、61t/hの気体ホスゲン流(10)をホスゲン化反応器(3000)の中に連続的に注入する。用いられるホスゲンは、新しいホスゲン(1')と、処理部分(5000)で回収されたホスゲン(1'')との混合物である。この場合、2つの反応物は、よく混合され、逆混合はない。ノズルの開口部での気体TDA流(20)の温度は、380℃である(TDAは、ノズル開口部への供給において、この温度で約1秒の滞留時間を有する)。気体ホスゲン(10)は、それがホスゲン精留器を出るとき、320℃の温度を有し、最後のホスゲン加熱器とホスゲン精留器の間的高温ホスゲンの滞留時間は2秒である。流れ(10)と(20)の気体混合物は、気相反応器(3000)で8秒の滞留時間を有し、1692mbarの絶対圧力で反応して気体反応混合物(40)をもたらす。下流の反応停止ゾーン(4000)は、2段階式の「急冷器」を含んでなり、これにおいては、気体反応混合物(40)がオルトジクロロベンゼン(ODB)をスプレーされることによって168℃に冷却され、それが凝縮されて粗

10

20

30

40

50

T D I と O D B の混合物 (6 0) が缶出液容器 (4 1 0 0) に回収されるようになる。過剰ホスゲン、反応で形成された塩化水素、および不活性物質は、これらの条件の下、缶出液容器 (4 1 0 0) から非常に大幅に脱ガスされ、内部の手段によって T D I の飛沫同伴が低減される。この残留の工程ガス流 (5 0) は、W O 2 0 1 1 / 0 0 3 5 3 2、ページ 1 1 の 2 4 ~ 2 5 行目に記載されるように、処理されて (5 1 0 0)、伴出された T D I、ホスゲン、および塩化水素を回収する。缶出液容器 (4 1 0 0) からの混合物 (6 0) は、E P 1 4 1 3 5 7 1 b 1 に記載されるように、処理されて (5 2 0 0)、1 5 . 6 t / h の質量流量で T D I (4) をもたらす。

【0068】

この方法で調製される T D I (4) は、典型的には、純度 > 9 9 . 9 7 % (ガスクロマトグラフィー、G C)、O D B の残留溶剤含有量 < 5 p p m (G C)、加水分解性塩素の残留塩素含有量 < 1 0 p p m (A S T M D 4 6 6 3 に従って滴定)、結合塩素の酸性度 < 5 p p m (A S T M D 5 6 2 9 に従って滴定) を有し、色数は、ハーゼン数として測定して < 1 5 (D I N E N I S O 6 2 7 1 に従って決定) である。

【0069】

比較例 1 : アミン供給停止前にホスゲン供給を停止する、気相ホスゲン化プラント (1 0 0) の停止

気相ホスゲン化プラント (1 0 0) を、T D I の調製のための一般的な条件に記載した通り 1 5 . 6 t / h の T D I の生産能力で運転し、次いで、次のように停止する。

【0070】

ホスゲン供給を終了させ、一方、アミン供給はさらに約 2 分間維持する。この期間、アミン T D A はもはや十分にホスゲン化されず、形成された中間体および副生成物が混合ゾーン (3 1 0 0)、反応ゾーン (3 2 0 0)、および下流反応停止ゾーン (「急冷器」、4 0 0 0) を閉塞させる。T D A ガス流 (2 0) 反応物とホスゲンガス流 (1 0) 反応物をホスゲン化反応器 (3 0 0 0) へ流入させてから、反応停止ゾーン (4 0 0 0) の底の蒸気ガス出口を通して T D I 洗浄カラム (5 1 1 0) に至らせるまでの圧力差は、ホスゲンガス流 (1 0) を終了させてアミンガス流 (2 0) を流し続ける短い時間 (約 2 分間) 以内に、標準的な運転では 1 0 m b a r のところ、9 1 3 m b a r に上昇する。反応器とその周辺を清浄化することを、再起動が可能となる前に行わなければならない。

【0071】

比較例 2 : アミンとホスゲンの供給を同時に停止する、気相ホスゲン化プラント (1 0 0) の停止

気相プラント (1 0 0) を、T D I の調製のための一般的な条件に記載した通り 1 5 . 6 t / h の T D I の生産能力で運転し、次いで、次のように停止する。

【0072】

ホスゲン発生器を停止する。その後、ホスゲン化反応器 (3 0 0 0) へのアミンおよびホスゲンの供給を同時に停止する。続いて、ホスゲン化反応器およびそのパイプライン周辺部から反応物および生成物がなくなってしまうまで、ホスゲン反応器 (3 0 0 0) を窒素で不活性化する。

【0073】

短い反応停止の後、下流の熱交換器 (2 0 0 0) を含むアミン蒸発器とアミノズルを含む装置 2 1 0 0 に 3 8 0 ° C の設定温度で窒素を投入する。ホスゲン化反応器 (3 0 0 0) は、反応物および生成物がなく、高温の窒素で不活性化する。アミン蒸発器におけるアミンの蒸発を、T D A が 3 0 0 ° C で蒸発するように、開始する。続いて、T D A を、さらなる熱交換器で 3 8 0 ° C に段階的に加熱し、1 6 9 1 m b a r (絶対) の圧力で気体 T D A 流 (2 0) としてアミノズルを通してホスゲン化反応器 (3 0 0 0) に注入する。4 5 分以内に、ホスゲン化反応器 (3 0 0 0) に導入する T D A (2) の質量流量を、0 t / h から 1 2 t / h に連続的に増加させる。アミノズルを通して T D A ガス流 (2 0) をホスゲン化反応器 (3 0 0 0) に入れる少し前に、ホスゲン通路を開け、ホスゲンガス流 (1 0) をホスゲン化反応器 (3 0 0 0) の中に、反応器入口で 6 1 t / h の質量流量

10

20

30

40

50

、320℃の温度、および1691mbar（絶対）の圧力で注入する。プラントは45分後に通常運転状態を達成する。7日後にプラントは停止しなければならない、なぜなら、TDAガス流（20）反応物とホスゲンガス流（10）反応物をホスゲン化反応器（3000）へ流入させてから、反応停止ゾーン（4000）の底の蒸気ガス出口を通してTDI洗浄カラム（5110）に至らせるまでの圧力差が時間の経過とともに、標準的な運転では10mbarのところ、793mbarに上昇し、ホスゲンおよびTDAを蒸発させてガス流（10）および（20）をホスゲン化反応器（3000）へ移動させるために必要とされるエネルギーは、殆ど上げることができない（TDA（2）の沸点が、増加する圧力とともに蒸発器能力を制限する）からである。プラントを停止して開放すると、ポリウレアを含有する激しい堆積物がアミノズルの出口と、反応器空間の面沿いと、急冷器の面上とに見出される。

10

【0074】

比較例3：ホスゲン供給停止前にアミン供給を停止し、但し、アミン供給装置の不活性ガスパージはしない（ホスゲンがアミノズルに逆流する）、気相ホスゲン化プラント（100）の停止

気相生産プラント（100）を、TDIの調製のための一般的な条件に記載した通り15.6t/hのTDIの生産能力で運転し、次いで、次のように停止する。

【0075】

ホスゲン化反応器（3000）へのアミン供給を、アミン蒸発器（2000）以降の反応物誘導パイプライン（装置2100の構成要素）を閉じることによって停止する。装置2100の不活性ガスパージは行わない。この後、ホスゲン反応器を停止し、そのため、新しいホスゲン（1'）の供給を停止する。（気相ホスゲン化プラント（100）の通常運転において装置1000よりの流出から反応停止ゾーン（4000）よりの流出までのホスゲン（1）の滞留時間の約112倍に相当する）15分の後に、ホスゲン化反応器（3000）へのリサイクルホスゲン（1''）の供給も停止することによって、ホスゲン回路を止める。続いて、ホスゲン化反応器（3000）を、窒素で不活性化化する。

20

【0076】

短い停止の後、反応停止ゾーン（4000）よりの蒸気（50）の処理（5100）から出るリサイクルホスゲン（1''）を320℃の温度で、ホスゲン化反応器（3000）、反応停止ゾーン（4000）を通して処理に流し戻すことによって、ホスゲンの循環を確立する。この間、反応停止ゾーン（4000）において、反応混合物（40）の流れ方向への第2の急冷器だけが運転中であり、その結果、ホスゲン流が冷却される。このホスゲン回路では、61t/hのホスゲンが循環される。この間、アミノズルを含む導管2100を窒素ガス流（30）でパージする。ホスゲン化反応器（3000）を320℃に加熱してすぐ、220℃に予熱した液体TDA（2）を窒素と一緒にアミン蒸発器（2000）に流し、そこでそれを300℃で熱交換器を用いて蒸発させ、次いで、それをさらなる熱交換器で410℃に加熱することによって、アミン蒸発を開始する。このようにして得られたTDA流（20）を、アミノズルを通して1654mbarの絶対圧力でホスゲン化反応器（3000）に注入する。気相ホスゲン化プラントの起動の間（即ち、アミン質量流量が M'_{target} （2）に達することが起こる45分後までに）、ホスゲン化反応器（3000）に導入するTDA（2）の量を0t/hから12t/hに連続的に増加させ、起動の最後にホスゲン化反応器（3000）における運転圧力は1641mbar（絶対）とする。反応混合物（40）の流れ方向における第1の急冷器は、起動の間にTDAガス流（20）がホスゲン化反応器（3000）の方向にアミノズルを最初に出る少し前に、運転を始める。プラントの起動後に消費されるホスゲンを、新しいホスゲン（1'）と処理で回収されるホスゲン（1''）との混合物によって置換する。60分後に、15.6t/hのTDI（4）が、処理段階の最後の蒸留カラムを出る。

30

40

【0077】

起動の後、アミン蒸発（2000）とホスゲン化反応器（3000）の間の圧力差はなおもさらに増加する。3時間後、ホスゲン化反応器（3000）は、アミノズルのとこ

50

ろでの運転圧力が2.5 bar（絶対）に上昇しているので、停止しなければならない。プラントを停止して開放すると、アミノズルの流出口とアミノズルに通じるパイプラインとに、黒く焦げた残留物が見出される。これは、起動期間中の装置2100へのホスゲンの逆流が、アミノズルの流出口を閉塞させるTDI堆積物を形成すること、に起因し得る。

【0078】

比較例4：ホスゲン供給停止前にアミン供給を停止し（この間アミン供給装置の不活性ガスパージは維持（アミノズルへのホスゲン逆流の防止））、但し、ホスゲンでの反応後時間（滞留時間）は短過ぎる、気相ホスゲン化プラント（100）の起動

気相ホスゲン化プラント（100）を、TDIの調製のための一般的な条件に記載した通り15.6 t/hのTDIの生産能力で運転し、次のように停止する。

【0079】

ホスゲン化反応器（3000）へのアミン供給を、アミン蒸発器（2000）以降の反応物誘導パイプライン（装置2100の構成要素）を閉じることによって停止する。この間、装置2100、混合ゾーン（3100）、反応ゾーン（3200）、反応停止ゾーン（4000）、および装置5100の各部（いずれも図1に示されない洗浄カラム5120およびホスゲン吸着カラム5120）を通して、気体窒素流を維持する（本発明の方法のステップ（I））。アミン質量流量M'（2）がゼロに低減された後、ホスゲン発生器を停止し、従って、新しいホスゲン（1'）の供給を終了させる（本発明の方法のステップ（II. a））。（気相ホスゲン化プラント（100）の通常運転において装置1000よりの流出から反応停止ゾーン（4000）よりの流出までのホスゲン（1）の滞留時間の約4倍に相当する）30秒の後に、ホスゲン化反応器（3000）へのリサイクルホスゲン（1''）の供給も停止することによって、ホスゲン回路を止める（本発明の方法のステップ（II. b））。その間全体において、装置1100、反応器（3000）、反応停止ゾーン（4000）、および装置5100の各部（いずれも図1に示されない洗浄カラム5120およびホスゲン吸着カラム5120）を窒素でパージし、窒素は、ホスゲン吸着カラム（5120）からの放出によって装置5100を出る。ホスゲン循環を終了させた後、ステップ（I）、（II. a）、および（II. b）からの窒素流を、さらに1時間（混合ゾーン（3100）への流入から反応停止ゾーン（4000）よりの流出までの、組み合わせさせた不活性ガス流（30）の滞留時間の約400倍に相当）維持し（本発明の方法のステップ（III））、この後、ホスゲン化反応器（3000）に反応物および生成物がないようにした。

【0080】

プラントの別の部分における1日のメンテナンス停止の後、気相ホスゲン化プラントを、実施例3に記載するように再度起動する。

【0081】

起動の最後に、ホスゲン化反応器（3000）の運転圧力は、1651 mbar（絶対）とする。13日後にプラントは停止しなければならず、なぜなら、TDAガス流（20）反応物とホスゲンガス流（10）反応物をホスゲン化反応器（3000）へ流入させてから、反応停止ゾーン（4000）の底の蒸気ガス出口を通してTDI洗浄カラム（5110）に至らせるまでの圧力差が時間の経過とともに、標準的な運転では10 mbarのところ、803 mbarに上昇し、ホスゲンおよびTDAを蒸発させてガス流（10）および（20）をホスゲン化反応器（3000）へ移動させるために必要とされるエネルギーは、殆ど上げることができない（TDA（2）の沸点が、増加する圧力とともに蒸発器能力を制限する）からである。プラントを停止して開放すると、ポリウレアを含有する激しい堆積物がアミノズルの出口と、反応器空間の面沿いと、急冷器の面上とに見出される。

【0082】

実施例5（本発明）

気相ホスゲン化プラント（100）を、TDIの調製のための一般的な条件に記載した

通り15.6 t/hのTDIの生産能力で運転し、次のように停止する。

【0083】

ホスゲン化反応器(3000)へのアミン供給を、アミン蒸発器(2000)以降の反応物誘導パイプライン(装置2100の構成要素)を閉じることによって停止する。この間、装置2100、混合ゾーン(3100)、反応ゾーン(3200)、反応停止ゾーン(4000)、および装置5100の各部(いずれも図1に示されない洗浄カラム5120およびホスゲン吸着カラム5120)を通して、気体窒素流を維持する(本発明の方法のステップ(I))。アミン質量流量M'(2)がゼロに低減された後、ホスゲン発生器を停止し、従って、新しいホスゲン(1')の供給を終了させる(本発明の方法のステップ(II. a))。(気相ホスゲン化プラント(100)の通常運転において装置1000よりの流出から反応停止ゾーン(4000)よりの流出までのホスゲン(1)の滞留時間の約112倍に相当する)15分の後に、ホスゲン化反応器(3000)へのリサイクルホスゲン(1'')の供給も停止することによって、ホスゲン回路を止める(本発明の方法のステップ(II. b))。その間全体において、装置1100、反応器(3000)、反応停止ゾーン(4000)、および装置5100の各部(いずれも図1に示されない洗浄カラム5120およびホスゲン吸着カラム5120)を窒素でパージし、窒素は、ホスゲン吸着カラム(5120)からの放出によって装置5100を出る。ホスゲン循環を終了させた後、ステップ(I)、(II. a)、および(II. b)からの窒素流を、さらに1時間(混合ゾーン(3100)への流入から反応停止ゾーン(4000)よりの流出までの、組み合わせさせた不活性ガス流(30)の滞留時間の約400倍に相当)維持し(本発明の方法のステップ(III))、この後、ホスゲン化反応器(3000)に反応物および生成物がないようにした。

【0084】

プラントの別の部分における1日のメンテナンス停止の後、気相ホスゲン化プラントを、実施例3に記載するように再度起動する。

【0085】

実施例5では、停止の間、アミノズルの閉塞もホスゲン化反応器における堆積物の発生も観察されない。プラントを、問題なく再起動し、数ヶ月のさらなるホスゲン化周期にわたって運転することができる。ポリウレアなどのような望ましくない副生成物の発生は大幅に低減し、後で生成されるTDIを使ってそれを削減することが不要となるような高い品質を起動材料は有する。

【図面の簡単な説明】

【0086】

【図1】

【図2】

【図3】

【図 1】

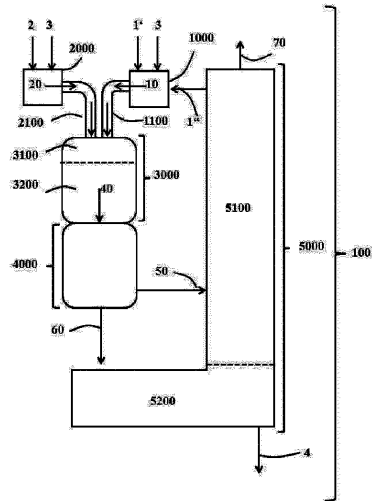


FIG. 1

【図 2】

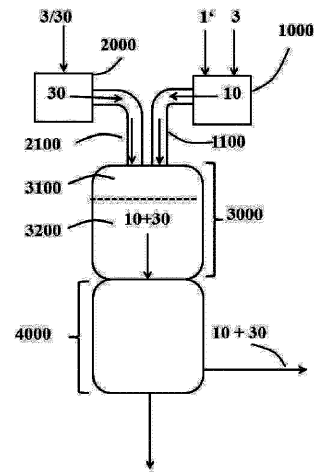


FIG. 2

【図 3】

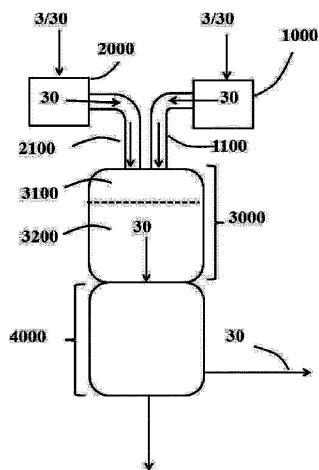


FIG. 3

フロントページの続き

- (74)代理人 100105153
弁理士 朝倉 悟
- (74)代理人 100126099
弁理士 反町 洋
- (74)代理人 100120617
弁理士 浅野 真理
- (74)代理人 100127465
弁理士 堀田 幸裕
- (72)発明者 トーマス、クナーフ
ドイツ連邦共和国ドルマーゲン、バルクハイマー、シュトラーセ、89
- (72)発明者 ボルフガング、ロレンツ
ドイツ連邦共和国ドルマーゲン、ジークシュトラーセ、17
- (72)発明者 フリートヘルム、シュテフェンス
ドイツ連邦共和国レーパークーゼン、エスペンベーク、12
- (72)発明者 ライナー、ブランズ
ドイツ連邦共和国ベルギッシュ、グラートバハ、オーデンターラー、マルクベーク、30アー
- (72)発明者 ボルフガング、タオベ
ドイツ連邦共和国ノイス、マックス＝エルンスト＝シュトラーセ、19

審査官 山本 吾一

- (56)参考文献 特開昭57-200346 (JP, A)
特公昭35-010774 (JP, B1)
特表2013-520465 (JP, A)
国際公開第2013/029918 (WO, A1)
米国特許出願公開第2013/0060062 (US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C
C07B