

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6621760号  
(P6621760)

(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.

C07C 263/10 (2006.01)  
C07C 265/14 (2006.01)

F 1

C07C 263/10  
C07C 265/14

請求項の数 13 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2016-559280 (P2016-559280)  
 (86) (22) 出願日 平成27年3月24日 (2015.3.24)  
 (65) 公表番号 特表2017-512798 (P2017-512798A)  
 (43) 公表日 平成29年5月25日 (2017.5.25)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2015/056214  
 (87) 國際公開番号 WO2015/144681  
 (87) 國際公開日 平成27年10月1日 (2015.10.1)  
 審査請求日 平成30年3月23日 (2018.3.23)  
 (31) 優先権主張番号 14162004.7  
 (32) 優先日 平成26年3月27日 (2014.3.27)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 515266223  
コペストロ、ドイチュラント、アクチエン  
ゲゼルシャフト  
COVE STRO DEUTSCH LAN  
D AG  
ドイツ連邦共和国 51373 レーバークー  
ゼン、カイザービルヘルム アレー、6  
O  
(74) 代理人 100091982  
弁理士 永井 浩之  
(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、  
 (ii) 気体アミン流(20)を供給する装置2000と、  
 (iii) 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)のそれぞれによつて接続される混合ゾーン(3100)と、

(iv) 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) 気体ホスゲン流(10)を200～600の温度T<sub>10</sub>で、100mba  
r～3000mba<sub>r</sub>の絶対圧力p<sub>10</sub>により、前記装置1000に供給し、前記装置1100を通して前記混合ゾーン(3100)、前記反応ゾーン(3200)、および前記反応停止ゾーン(4000)の中にこの気体ホスゲン流(10)を連続的に導入し、ここ

10

20

で、前記圧力  $p_{10}$  は前記混合ゾーン(3100)における圧力  $p_{3100}$  より大きく；  
 (II) ステップ(I)と同時またはその後に、

(a) 室温および標準圧力で液体である不活性物質(3)を、温度  $T_3 < 200$  で前記装置2000の中に導入し、前記装置2000で前記不活性物質(3)を加熱して、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)に通される不活性ガス流(30)を得るか、

または

(b) 不活性ガス流(30)を、

(b.1) 前記装置2100の中へ、そしてその後、前記混合ゾーン(3100)  
 10 、前記反応ゾーン(3200)、および前記反応停止ゾーン(4000)に通して導入するか、

もしくは、

(b.2) 前記装置2000の中へ、そしてその後、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)に通して導入し、

ここで、(a)および(b)における前記不活性ガス流(30)は、200 ~ 600 の温度および100 mbar ~ 3000 mbarの絶対圧力  $p_{30}$  を有し、両方の場合において前記圧力  $p_{30}$  は、前記混合ゾーン(3100)における前記圧力  $p_{3100}$  より大きく；

(III) ステップ(I)の後に、気体アミン流(20)を、200 ~ 600 20 の温度  $T_{20}$  で、100 mbar ~ 3000 mbarの絶対圧力  $p_{20}$  により、前記装置2000に供給し、この気体アミン流(20)を前記装置2100を通して前記混合ゾーン(3100)に連続的に導入し、ここで、前記圧力  $p_{20}$  は、前記混合ゾーン(3100)における前記圧力  $p_{3100}$  より大きく、前記混合ゾーン(3100)において前記アミン(2)の第一級アミノ基に対して化学量論的に過剰にホスゲン(1)が存在するように、前記流れ(20)の組成物および質量流量を流れ10の組成物および質量流量に適合させる、

ステップを運用することによって起動されることを特徴とする、方法。

### 【請求項2】

前記気相ホスゲン化プラント(100)が、  
(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)  
 30 と、純粹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。

### 【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】

ステップ(I)からの前記ホスゲンガス流(10)における前記ホスゲンは、少なくとも部分的にリサイクルホスゲン(1")からなる、請求項3に記載の方法。

### 【請求項5】

ステップ(III)において、前記混合ゾーン(3100)で前記アミン(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)が存在するように、流れ10と20の組成および前記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】

前記圧力  $p_{10}$  と  $p_{20}$  は同じである、請求項1 ~ 3のいずれか一項に記載の方法。

### 【請求項7】

10

20

30

40

50

流れ 20 の前記質量流量を、連続的または段階的に、所望の目標値  $M'_{target}$  (20) に増加させる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

#### 【請求項 8】

流れ 20 の前記質量流量を、前記所望の目標値  $M'_{target}$  (20) の少なくとも 80 % が 12 時間以下以内で達成されるように、増加させる、請求項 5 に記載の方法。

#### 【請求項 9】

前記絶対圧力  $p_{3100}$  を 80 mbar ~ 2500 mbar の値に調整する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

#### 【請求項 10】

前記不活性ガス流 (30) をステップ (III) の実施の間維持する、請求項 1 ~ 9 の 10 いずれか一項に記載の方法。

#### 【請求項 11】

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 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

#### 【請求項 12】

前記反応停止ゾーンを、ステップ (III) で流れ 20 が最初に前記混合ゾーン (3100) に流入する以前に、運転状態にする、請求項 11 に記載の方法。

#### 【請求項 13】

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 ~ 12 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】

##### 【0001】

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 (100) の運転方法に関し、ここで、気相ホスゲン化プラント (100) は、最初にそれにホスゲンを投入することによって起動する。ホスゲンの最初の投入と同時にアミンを加える。これらの処置と、混合ゾーンまでのアミンおよびホスゲン供給装置中の圧力勾配を観察することにより、起動の間、アミン含有反応物流へのホスゲンの逆混合を防止する。

##### 【背景技術】

##### 【0002】

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。

##### 【0003】

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 - 0 289 840 は、気相ホスゲン化

10

20

30

40

50

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 200 ~ 600 の温度で乱流で行われる。

#### 【0004】

E P - A - 0 570 799 は、芳香族ジイソシアネートの調製方法に関し、それにおいては、相当する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】

E P - 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 E P - 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】

E P - 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】

E P - 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、E P - 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、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】

E P - 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】

E P - 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 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って管状反応器に供給され、ホスゲン流が、残る空き空間を通っ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、W O 2 0 0 7 / 0 2 8 7 1 5 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。W O 2 0 0 7 / 0 2 8 7 1 5 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

10

20

30

40

50

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、流れ方向に對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】

WO 2008/055898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、WO 2007/028715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、WO 2007/028715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。

20

#### 【0014】

EP-A-2 196 455は、流れ方向に對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。

30

#### 【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。

#### 【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。

40

#### 【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）。

#### 【0018】

WO 2013/029918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

50

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ことによって、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ます。

#### 【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 - 狹い - 滞留時間枠を達成することができるよう、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起動操作に実際言及しているが、運転されていない（即ち、アミン流量およびホスゲン流量がゼロに等しい）生産プラントを銘板能力の望ましい運転状態へと最も有益なようにもたらす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（即ち、アミン流量がゼロより有意に大きい）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にいかに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）。

10

20

#### 【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。変換されるアミンの望ましい質量流量で定常運転状態を達成するまでの起動操作、即ち、気相ホスゲン化プラントの起動に関する記載はない。

30

#### 【0021】

連続的に運転される工業的工程は、（例えば、メンテナンス関係の停止の後）生産プラントの非運転状態から続けて、生産停止前の工程パラメータに直ちに戻して、立ち上げることができないということを、当業者は知っている。反応物および装置は加熱しなければならず、装置は不活性化しなければならないことがあり、装置への反応物の投入は所望の目標値に徐々に増加させる。気相ホスゲン化プラントの起動は、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、起動の特徴である。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があるので、不利な点である。さらに、不適当な起動の場合には、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起動は、ここでの誤りが実際の連続的な生産を重大に混乱せざるがある（例えば、プラントを通る充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。

40

#### 【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

50

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)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) 気体ホスゲン流(10)を200～600、好ましくは200～500、より好ましくは250～500の温度T<sub>10</sub>で、100mbar～3000mbar、好ましくは150mbar～2800mbar、より好ましくは200mbar～2500mbarの絶対圧力p<sub>1</sub>により、装置1000に供給し、装置1100を通して混合ゾーン(3100)、反応ゾーン(3200)、および反応停止ゾーン(4000)の中にこの気体ホスゲン流(10)を連続的に導入し、ここで、圧力p<sub>10</sub>は混合ゾーン(3100)における圧力p<sub>3100</sub>より大きく；

(II) ステップ(I)と同時またはその後に、

(a) 不活性物質(3)、好ましくは、室温および標準圧力で液体であるものを、温度T<sub>3</sub><200で装置2000の中に導入し、装置2000で不活性物質(3)を加熱して、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)に通される不活性ガス流(30)を得るか、または

(b) 不活性ガス流(30)を、

(b.1) 装置2100の中へ、そしてその後、混合ゾーン(3100)、反応ゾーン(3200)、および反応停止ゾーン(4000)に通して導入するか、

もしくは、好ましくは、

(b.2) 装置2000の中へ、そしてその後、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)に通して導入し、ここで、変形(a)および変形(b)における不活性ガス流(30)は、200～600、好ましくは200～500、より好ましくは250～500の温度T<sub>30</sub>、および100mbar～3000mbar、好ましくは150mbar～2800mbar、より好ましくは200mbar～2500mbarの絶対圧力p<sub>30</sub>を有し、いずれの変形の場合にも圧力p<sub>30</sub>は、混合ゾーン(3100)における圧力p<sub>3100</sub>より大きく；

(III) ステップ(II)の後に、気体アミン流(20)を、200～600、好ましくは200～500、より好ましくは250～500の温度T<sub>20</sub>で、

10

20

30

40

50

100 mbar ~ 3000 mbar、好ましくは 150 mbar ~ 2800 mbar、より好ましくは 200 mbar ~ 2500 mbar の絶対圧力  $p_{20}$  により、装置 2000 に供給し、この気体アミン流 (20) を装置 2100 を通して混合ゾーン (3100) に連続的に導入し、ここで、圧力  $p_{20}$  は、混合ゾーン (3100) における圧力  $p_{3100}$  より大きく、混合ゾーン (3100) においてアミン (2) の第一級アミノ基に対して化学量論的に過剰にホスゲン (1) が存在するように、流れ (20) の組成物および質量流量を流れ (10) の組成物および質量流量に適合させる、

ステップを運用することによって起動される。

#### 【発明の具体的説明】

##### 【0023】

10

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し、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】

20

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。

##### 【0025】

30

本発明において、表現「気相ホスゲン化プラントの起動」は、変換されるアミンの所望の質量流量  $M'_{target}(2)$  [ 例えば、 $t$  (アミン) / h ] として表現される所望の生産能力にまで、( 例えば、メンテナンス関係の停止の後の ) 非運転状態の気相ホスゲン化プラントを至らせ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年当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。

##### 【0026】

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。

##### 【0027】

40

本発明には、ホスゲン化プラント (100) が最初にホスゲンを投入されることによって起動されることが非常に重要である。起動操作では、アミンは常にホスゲンの後で添加され、これが、ホスゲン通路へのアミンの逆混合を防ぎ、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。アミン供給の開始のときに供給アミンへホスゲンが逆流 (逆混合) することを防止するために、アミンの気相への変換の前、好ましくはその間に、不活性物質が追加的に導入される。

##### 【0028】

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ができる。

##### 【0029】

50

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)。

#### 【0030】

(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、DE 10 2009 032413 A1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。

#### 【0031】

(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。

#### 【0032】

(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。

#### 【0033】

(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 A 1、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。

#### 【0034】

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1000および2000から混合ゾーン(3100)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(3100)におけるホスゲンガス流(10)とアミンガス流(20)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(10)および(20)のそれぞれを個別に混合ゾーン(3100)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1100および2100のパイプラインが共通のノズル装置(図1には図示せず)の中に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(20)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(3100)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(10)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)。

10

20

30

40

50

かかる実施態様は、例えば E P - A - 1 4 4 9 8 2 6 の図 1 および E P - A - 1 3 6 2 8 4 7 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。E P - A - 1 4 4 9 8 2 6 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、E P - A - 2 1 9 6 4 5 5 、特に段落 [ 0 0 4 7 ] ~ [ 0 0 4 8 ] 、および E P - A - 1 9 3 5 8 7 6 、特に段落 [ 0 0 2 7 ] ~ [ 0 0 2 8 ] に記載される。

#### 【 0 0 3 5 】

( 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、E P 1 9 3 5 8 7 5 B 1 、特に段落 [ 0 0 2 4 ] および [ 0 0 2 5 ] に記載される実施態様である。好ましくは、反応停止ゾーンは、ステップ（I I I）で流れ 2 0 が最初に混合ゾーン（3 1 0 0）に流入する以前に運転に入る。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、O D B）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（4 0 0 0）の中で気体成分（蒸気、5 0）と液体成分（6 0）に分離される。

#### 【 0 0 3 6 】

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

( v i ) 処理部分（5 0 0 0）、

を含んでなる。

#### 【 0 0 3 7 】

処理に適切な装置は、W O 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 E P 1 3 7 1 6 3 6 B 1 、E P 1 3 7 1 6 3 5 B 1 、および E P 1 4 1 3 5 7 1 B 1 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（5 0）からイソシアネートを除去する洗浄カラム（5 1 1 0）と、不活性溶剤中の吸着によって洗浄カラム（5 1 1 0）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（7 0）がホスゲンから分離するホスゲン吸着カラム（5 1 2 0）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（5 1 3 0）と、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（5 2 1 0）と、精製最終生成物が得られるよう特に高沸点溶剤（例えば、ポリウレア含有残留物）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（5 2 2 0）と、を含んでなる。

#### 【 0 0 3 8 】

気体ホスゲン流（1 0）を供給する装置（1 0 0 0）をホスゲン脱着カラム（5 1 3 0）に組み込んで、ホスゲン脱着カラム（5 1 3 0）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 1 1 0 0 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（5 1 1 0）および/またはホスゲン吸着カラム（5 1 2 0）に導かれる。

10

20

30

40

50

## 【0039】

本発明の方法のステップ(Ⅰ)において(図2もまた参照)、気体ホスゲン流(10)は、装置1000に供給され、混合ゾーン(3100)、反応ゾーン(3200)、および反応停止ゾーン(4000)に連続的に装置1100を通して導入され、圧力 $p_{10}$ は、混合ゾーン(3100)における圧力 $p_{3100}$ より大きい。この間に、アミンガス流(20)の供給が停止されている。好ましくは、ステップ(Ⅰ)の実施の間、プラント内部分の装置1100、混合ゾーン(3100)、反応ゾーン(3200)、および反応停止ゾーン(4000)には、不純物がなく、前の生産周期のときに、反応の停止からのリサイクルホスゲン流の結果としてホスゲン化プラント中に分散したかまたは不活性物質として意図的に添加された可能性のある溶剤は、特ない。好ましくは、ホスゲンガス質量流量 $M'$ (10)は、所望の能力での連続的な生産の間、早くもステップ(Ⅰ)において、その後の目標値 $M'_{target}$ (10)に調整される。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。装置1000において、ホスゲンガス流(10)は、200mbar~300mbarの絶対圧力 $p_{30}$ で200~600の温度 $T_{30}$ に加熱される。 $T_{10}$ および $p_{10}$ の値は、装置1100からの流出時の、流れ(10)全体、即ち、適切な場合にはホスゲン(1)および不活性物質(3)の混合物に、関連する。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。ステップ(Ⅰ)において、ホスゲン化プラント(100)は、ホスゲン循環で加熱され、続いて、ステップ(Ⅱ)においてアミン側に不活性ガス流れが確立される。

## 【0040】

ステップ(Ⅰ)において、ホスゲン流(10)のホスゲンは、好ましくは、少なくとも部分的に気相ホスゲン化プラント(5000)の処理部分から来る(前の生産周期からのリサイクルホスゲン(1"))). 処理におけるホスゲンの回収は、好ましくは、WO2011/003532、特にページ5の19行目~ページ28の5行目に記載されるように行われる。

## 【0041】

本発明の方法のステップ(Ⅱ)において(図3もまた参照)、不活性ガス流(30)は、少なくとも装置2100を通して(そしてその後、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)行われる。好ましくは、装置2000および装置2100は、不活性ガス流(30)が装置2000から装置2100へ(そしてその後、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)導かれるようにして、不活性化される。装置2000と装置2100の間(および装置2100と混合ゾーン3100の間)に存在するいかなる障害装置も、不活性ガス流(30)が蒸発装置2000から装置2100へ(そしてその後、混ゾーン(3100)へ)流れることを可能とするために、このステップの間、開いている。

## 【0042】

不活性化は、不活性物質(3)、好ましくは、室温および標準圧力で液体であるものを温度 $T_3 < 200$ で装置2000の中へ導入し、そこでそれを加熱すること(a)によって、達成される。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

10

20

30

40

50

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、200～600、好ましくは200～500、より好ましくは250～500の温度 $T_{30}$ と、100mbar～3000mbar、好ましくは150mbar～2800mbar、より好ましくは200mbar～2500mbar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た場合には、蒸発される)。結果として、装置2000および下流の装置2100は、加熱される。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2000に導入された流れ(3)が加熱された後、それは、流れ(30)と言われる。

## 【0043】

装置2000の外で200～600、好ましくは200～500、より好ましくは250～500の温度 $T_{30}$ 、および100mbar～3000mbar、好ましくは150mbar～2800mbar、より好ましくは200mbar～2500mbarの絶対圧力 $p_{30}$ の不活性ガス流(30)を供給すること(b)もまた可能である。この実施態様は、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。不活性ガス流(30)は、装置2100の中へ(そしてその後、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)導くことができる(b.1)。不活性ガス流(30)は、装置2000の中へ(そしてその後、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)供給することもできる(b.2)。変形(b.2)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。

## 【0044】

一つの好ましい実施態様では、不活性ガス流(30)は、ホスゲン(1)を希釈するのに用いてもよい同じ不活性物質(3)からなる。ステップ(I I)は、ステップ(I)と同時またはその後に、行われる。ステップ(I I)がステップ(I)の後で行われる場合、ステップ(I)で確立されたホスゲン流量(10)は、ステップ(I I)の実施の間維持される。用いられる不活性ガス流(30)の最適な流量は、加熱されるプラント内部のサイズによって左右され、当業者によって容易に確認され得る。ステップ(I I)は、ステップ(I I I)においてアミン供給が開始されるときに、装置2100がホスゲンを含有するのを防止し、混合ゾーン(3100)または反応ゾーン(3200)においてアミン(2)の凝縮が発生するのを防止する。

## 【0045】

本発明の方法のステップ(I I I)において、気体アミン流(20)が、装置2000に供給され、装置2100を通して混合ゾーン(3100)へ連続的に導入される。ここで好ましいのは、不活性ガス流(30)を維持することである。これは、最初から気体状態(即ち、不活性ガス流(30)として)であるかまたは装置2000においてアミン(2)と一緒に気相に(即ち、不活性ガス流(30)に)変換されるかする不活性物質(3)でアミン(2)を希釈することによって有利になされる。この実施態様では、アミンガス流(20)はこのようにして、アミン(2)だけでなく、不活性物質(3)をも含んでなる。装置2000において、アミンガス流(20)は、100mbar～3000mbarの絶対圧力 $p_{20}$ で200～600の温度 $T_{20}$ に加熱される。 $T_{20}$ および $p_{20}$ の値は、装置2100からの流出時の、即ち、装置2100中にノズルを用いる好ましい実施態様では、そのノズル開口部での、流れ(20)全体、即ち、適切な場合にはアミン(2)と不活性物質(3)の混合物に基づく。本発明に従って使用可能な不活性物質(3)としては、ホスゲンの場合におけるように、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)

10

20

30

40

50

ン)の蒸気もまた挙げられる。特に好ましいのは、窒素を用いてアミンを希釈することである。アミン(2)とホスゲン(1)の両方を不活性物質(3)で希釈する場合、用いられる不活ガス流(30)は同じ不活性物質であることが好ましい。この不活性物質は好ましくは窒素である。アミンガス流(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。ステップ(III)では、アミン(2)は蒸発されて、不活性ガス流(30)で常時バージされる装置2100の中へと入り、この時点で、ホスゲン化プラント全体が、反応物流から生成物除去までの運転の準備ができていなければならぬ。アミンガス流(20)の装置2100からの、ノズルを使った好ましい実施態様ではアミンノズルの開口部からの、混合ゾーン(3100)への流出時に、好ましくは少なくとも150%のホスゲン過剰が確保されなければならない。装置2100、混合ゾーン(3100)、および反応ゾーン(3200)における温度は、好ましくはアミン(2)の露点より上の値を有する。装置2000(アミン蒸発)における圧力 $p_{20}$ は、混合ゾーン(3100)における好ましくは80mbar(絶対) $\sim$ 2500mbar(絶対)である圧力 $p_{3100}$ より上でなければならない。これは、最初にアミン(2)を蒸発させ、次いで、(おそらくはさらなる)不活性ガス流(30)の追加によって圧力を所望の値 $p_{20}$ へ調整することによって、達成することができる。等しい圧力 $p_{10}$ および $p_{20}$ を選ぶことが好ましい。このようにして選ばれた圧力は、混合ゾーン(3100)へのガス流(10)および(20)の充分な流れが確保され、それぞれの反応物ノズルへの逆混合が確実に妨げられるように、混合ゾーン(3100)における目標圧力 $p_{3100}$ より大きくなければならない。

10

20

#### 【0046】

本発明によれば、混合ゾーン(3100)においてアミン(2)の第一級アミノ基に対して化学量論的に過剰にホスゲン(1)が存在するように、流れ(20)の組成物および質量流量は流れ(10)の組成物および質量流量に適合される。好ましくは、アミンの第一級アミノ基に基づくホスゲン過剰は、理論の150%~400%、より好ましくは理論の160%~350%、最も好ましくは理論の170%~300%である。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。

#### 【0047】

アミンガス流20の質量流量は、連続的または段階的に、好ましくは連続的に、所望の目標値 $M'_{target}(20)$ に増加される。好ましくは、この増加は、所望の目標値 $M'_{target}(20)$ の少なくとも80%が、12時間未満、好ましくは6時間未満、より好ましくは3時間未満、最も好ましくは1時間未満の内に得られるように達成される。これは、混合ゾーン(3100)への流入点において、ホスゲン、アミン、またはホスゲン/アミン混合物が乱流によって逆混合することを防止する。

30

#### 【0048】

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、それらを順次起動することが好ましい。二次的システム(HCl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、得られた気体副生成物およびいかなる副生成物(特に塩化水素副生成物)をも、起動の間に吸収して問題のない方法でさらに処理できるようなものでなければならない。

40

#### 【0049】

2つの質量流量、 $M'(10)$ および $M'(20)$ がそれらのそれぞれの目標値を達成するとすぐに、気相ホスゲン化プラント(100)は、先行技術からの既知の方法によってさらに運転することができる。この目的で、好ましくは、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。

50

## 【0050】

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、E P 1 9 3 5 8 7 5 B 1 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、E P 1 9 3 5 8 7 5 B 1、特に段落 [0024] および [0025] に記載される。

10

## 【0051】

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、W O 2 0 1 3 / 1 3 9 7 0 3、E P 1 4 1 3 5 7 1 B 1、E P 1 3 7 1 6 3 5 B 1、E P 1 3 7 1 6 3 6 B 1 に、記載される。

## 【0052】

全ての反応物通路が同時に立ち上げられると、上に記載された問題が起り得る。ホスゲンが装置 2100（好ましくはアミンノズル）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、少なくとも短い間ホスゲンの量は、連続的生産において銘板能力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で、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開始されると、中断される。

20

## 【0053】

したがって、本発明の手順は、気相ホスゲン化の起動手順のために次の利点を生じさせる。

i ) 装置 2100（好ましくはアミンノズル）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（好ましくはアミンノズル）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。

30

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、プラントの生産性を増加させること。

i 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、プラント信頼性が増加すること。

v ) 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 ) 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 ) 機器を清浄化した後の廃棄物のレベルが低い（例えば、除去すべきポリウレアがより少ない）こと。

40

v i i i ) 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。

## 【0054】

このようにして、本発明の方法は、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、気相ホスゲン化プラントを起動することと、形成された粗イソシアネートを中断時間が短縮された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引き続き処理することとを可能にし、直接的に高い最終製品品質をもたらす

50

。

### 【実施例】

#### 【0055】

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。

#### 【0056】

「ならし運転した」（即ち、起動の完了した）気相生産プラント（100）でTDIを調製するための一般的条件

（図1（簡易図）も参照）

TD A (2) を、窒素 (3) と一緒にアミン蒸発器 (2000) の中に連続的に蒸発させる。12 t / h の気体 TD A (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ン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ンノズルより流出するまでの TD A 流 (20) の滞留時間は 5 秒である。同時に、EP-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、61 t / 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 TD A 流 (20) の温度は、380 である (TD A 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の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、1692 mbar 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 TD I と ODB の混合物 (60) が缶出液容器 (4100) 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 (4100) から非常に大幅に脱ガスされ、内部の手段によって TD I の飛沫同伴が低減される。この残留の工程ガス流 (50) は、WO 2011/003532、ページ 11 の 24 ~ 25 行目に記載されるように、処理されて (5100)、伴出された TD I、ホスゲン、および塩化水素を回収する。缶出液容器 (4100) からの混合物 (60) は、EP 1 413 571 b 1 に記載されるように、処理されて (5200)、15.6 t / h の質量流量で TD I (4) をもたらす。

#### 【0057】

この方法で調製される TD I (4) は、典型的には、純度 > 99.97% (ガスクロマトグラフィー、GC)、ODB の残留溶剤含有量 < 5 p p m (GC)、加水分解性塩素の残留塩素含有量 < 10 p p m (ASTM D 4663 に従って滴定)、結合塩素の酸性度 < 5 p p m (ASTM D 5629 に従って滴定) を有し、色数は、ハーゼン数として測定して < 15 (DIN EN ISO 6271 に従って決定) である。

#### 【0058】

比較例 1：ホスゲン (1) の前にアミン (2) を供給するとともに気相ホスゲン化プラント (100) を起動

気相ホスゲン化プラント (100) を上に記載の通りに運転する。停止の後、プラントを次の通りに再起動する。アミン蒸発器 (2000) と、アミンノズルを含む導管 (2100) とに、380 の設定温度で窒素ガス流 (30) を投入する。ホスゲン化反応器 (3000) は、反応物および生成物がなく、高温の窒素 (30) で不活性化する。アミン蒸発器 (2000) においてアミン蒸発を開始し、TD A を 300 で蒸発させ、さらなる熱交換器で 410 に加熱し、アミンノズルを通してホスゲン化反応器 (3000) の

10

20

30

40

50

中に 1683 mbar の絶対圧力で気体 TDA (20) として注入する。計画した 45 分の起動時間の間にホスゲン化反応器 (3000) に導入する TDA (2) の量は、0 t / h から 12 t / h に連続的に増加するようとする。アミン供給開始の 5 分後にホスゲンガス流 (10) をホスゲン化反応器 (3000) の中に、反応器入口で 61 t / h の質量流量、320 の温度、および 1683 mbar の絶対圧力で注入する。20 分後に、TDA ガス流 (20) 反応物とホスゲンガス流 (10) 反応物のホスゲン化反応器 (3000) への入口と、缶出液 (4100) からの蒸気ガス出口との間の圧力差が、通常運転では 10 mbar のところ、1000 mbar 超に急速に上昇したので、プラントを停止しなければならなかつたため、ホスゲン (1) および TDA (2) を蒸発させるのに必要な蒸発エネルギーはもはや上げることができない。起動を、ホスゲンおよび TDA 供給を停止することによって終了させる。ホスゲン化プラントを開放すると、TDA で詰まったデミスター、缶出液 (4100) のポリウレア、広い面積を堆積物で覆われた急冷器 (4000) 中の表面、が見出される。  
10

#### 【0059】

#### 比較例 2 : アミン (2) とホスゲン (1) を同時に供給するとともに気相ホスゲン化プラント (100) を起動

気相ホスゲン化プラント (100) を上に記載の通りに運転する。停止の後、プラントを次の通りに再起動する。アミン蒸発器 (2000) と、アミンノズルを含む導管 (2100) とに、380 の設定温度で窒素ガス流 (30) を投入する。ホスゲン化反応器 (3000) は、反応物および生成物がなく、高温の窒素 (30) で不活性化する。アミン蒸発器 (2000) においてアミン蒸発を開始し、TDA を 300 で蒸発させ、さらなる熱交換器で 410 に加熱し、アミンノズルを通してホスゲン化反応器 (3000) の中に 1683 mbar の絶対圧力で気体 TDA (20) として注入する。計画した 45 分の起動時間の間にホスゲン化反応器 (3000) に導入する TDA (2) の量は、0 t / h から 12 t / h に連続的に増加するようとする。アミンノズルを通して TDA ガス流 (20) をホスゲン化反応器 (3000) に通すのと同時に、ホスゲン供給を開始し、ホスゲンガス流 (10) をホスゲン化反応器 (3000) の中に、反応器入口で 61 t / h の質量流量、320 の温度、および 1691 mbar の絶対圧力で注入する。プラントは、45 分の起動時間の後、通常運転モードで運転することができる。5 日後に、TDA ガス流 (20) 反応物とホスゲンガス流 (10) 反応物のホスゲン化反応器 (3000) への入口と、缶出液 (4100) からの蒸気ガス出口との間の圧力差が、通常運転では 10 mbar のところ、793 mbar に上昇したので、プラントを停止しなければならなかつたため、ホスゲン (1) および TDA (2) を蒸発させるのに必要な蒸発エネルギーは殆ど上げることができない。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ンノズルの開口部と、反応器空間の面沿いと、急冷器の面上とに見出される。  
20  
30

#### 【0060】

#### 比較例 3 : アミン (2) の前にホスゲン (1) を供給するが、不活性ガス流 (30) によるアミン供給装置の不活性化がない、気相ホスゲン化プラント (100) の起動

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、61 t / h のホスゲンが循環される (ステップ (I))。この間、アミン蒸発器 (2000) と、アミンノズルを含む導管 2100 とを窒素ガス流 (30) でバージする。ホスゲン化反応器 (3000) を 320 に加熱してすぐ、- アミンノズルを含む導管 (2100) を窒素ガス流 (30) で予めバージすることなく - 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  
40  
50

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 T D A 流 ( 2 0 ) を、アミンノズルを通して 1 6 5 4 m b a r の絶対圧力でホスゲン化反応器 ( 3 0 0 0 ) に注入する (ステップ ( I I I ) )。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 ' t a r g e t ( 2 ) に達することが起こる 4 5 分後までに )、ホスゲン化反応器 ( 3 0 0 0 ) に導入する T D A ( 2 ) の量を 0 t / h から 1 2 t / h に連続的に増加させ、起動の最後にホスゲン化反応器 ( 3 0 0 0 ) における運転圧力は 1 6 4 1 m b a r ( 絶対 ) とする。反応混合物 ( 4 0 ) の流れ方向における第 1 の急冷器は、起動の間に T D A ガス流 ( 2 0 ) がホスゲン化反応器 ( 3 0 0 0 ) の方向にアミン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。6 0 分後に、1 5 . 6 t / h の T D I ( 4 ) が、処理段階の最後の蒸留カラムを出る。  
10

#### 【 0 0 6 1 】

起動の後、アミン蒸発 ( 2 0 0 0 ) とホスゲン化反応器 ( 3 0 0 0 ) の間の圧力差はな 20  
おもさらに増加する。3 時間後、ホスゲン化反応器 ( 3 0 0 0 ) は、アミンノズルのところでの運転圧力が 2 . 5 b a r ( 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、アミンノズルの出口とアミン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 2 1 0 0 へのホスゲンの逆流が、アミンノズルの出口を閉塞させる T D I 堆積物を形成すること、に起因し得る。

#### 【 0 0 6 2 】

#### 実施例 4 ( 本発明 )

手順は実施例 3 に記載した通りであるが、但し、ホスゲン化反応器 ( 3 0 0 0 ) を 3 2 0 に加熱してすぐ、アミン蒸発器 ( 2 0 0 0 ) と、アミンノズルを含む導管 ( 2 1 0 0 ) とを 3 8 0 の設定温度の高温窒素 ( 3 0 ) でバージする (ステップ ( I I ) )。6 0 分後に、1 5 . 6 t / h の T D I ( 4 ) が、処理 ( 5 2 0 0 ) の最後の蒸留カラムを出る。  
。

#### 【 0 0 6 3 】

この手順では、起動段階の間におけるアミンノズルの閉塞、ホスゲン化反応器 ( 3 0 0 0 ) 中の堆積物の形成は防止され、それによってプラント ( 1 0 0 ) が、1 年超までの長期にわたって稼動することができる。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され、後で出発材料を高純度の T D I と混合することが省略できる。  
30

#### 【 図面の簡単な説明 】

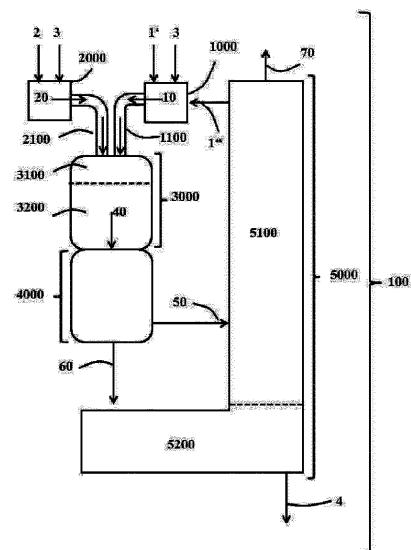
#### 【 0 0 6 4 】

#### 【 図 1 】

#### 【 図 2 】

#### 【 図 3 】

【図1】



【図2】

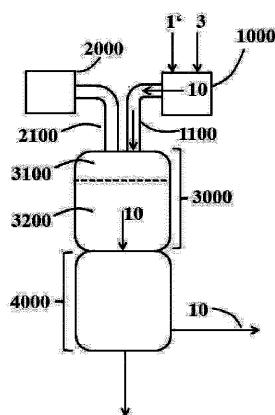


FIG. 2

FIG. 1

【図3】

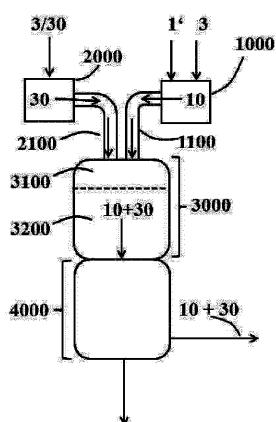


FIG. 3

---

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 ポルフガング、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バークーゼン、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 ポルフガング、タオベ  
ドイツ連邦共和国ノイス、マックス - エルнст - 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)  
米国特許出願公開第2013/0060062(US,A1)  
国際公開第2013/029918(WO,A1)  
特公昭35-010774(JP,B1)  
特表2013-520465(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C  
C07B