

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C07C265/14

C07C263/00 C07C263/10



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96111631.5

[43]公开日 1997年5月14日

[11] 公开号 CN 1149579A

[22]申请日 96.8.2

[30]优先权

[32]95.8.4 [33]DE[31]19528781.9

[71]申请人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72]发明人 K·比斯库 B·凯根霍夫

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 田舍人

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 甲苯二异氰酸酯的制法和甲苯二胺和水的特定混合物及其在制备甲苯二异氰酸酯中的用途

[57]摘要

本发明涉及甲苯二异氰酸酯的制法：将甲苯硝化成二硝基甲苯，可任选地在溶剂或稀释剂存在下将二硝基甲苯氢化得到甲苯二胺和反应水的粗溶液；处理该粗溶液得到甲苯二胺与水的中间混合物，其中的处理过程在该中间混合物的含水量为大约1—40%、最好是大约2—10%（重量）时停止；将该中间混合物从第一生产地运输至第二生产地，在那里完成对该中间混合物的处理得到商业级干燥的甲苯二胺，然后将其光气化，生成甲苯二异氰酸酯。本发明还涉及凝固点不高于95℃的甲苯二胺和水的中间混合物，和这些中间混合物在制备甲苯二异氰酸酯中的用途。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 甲苯二异氰酸酯的制备方法。包括下列步骤:

- 1) 使甲苯与硝酸反应生成二硝基甲苯,
- 5 2) 将所述二硝基甲苯氢化形成甲苯二胺和反应水的粗溶液,
- 3) 将所述甲苯二胺和反应水的粗溶液蒸馏生成甲苯二胺和水的中间混合物, 所述蒸馏在所述中间混合物的含水量为大约 1-40 % (重量) 时停止,
- 4) 将所述甲苯二胺和水的中间混合物由第一生产车间运输至第二生产车间,
- 10 接着
- 5) 将所述甲苯二胺与水的中间混合物在第二生产车间完全蒸馏得到干燥的甲苯二胺,
- 和
- 15 6) 将所述干燥的甲苯二胺光气化制得甲苯二异氰酸酯。

2. 按照权利要求 1 的方法, 其中在溶剂或稀释剂存在下将所述二硝基甲苯氢化, 然后将所述溶剂或稀释剂部分或全部从所述甲苯二胺的粗溶液中去除, 然后将所述甲苯二胺和反应水的粗溶液蒸馏, 制得所述甲苯二胺与水的中间混合物。

- 20 3. 按照权利要求 1 的方法, 其中将所述甲苯二胺和反应水的粗溶液蒸馏生成所述甲苯二胺和水的中间混合物的过程在所述中间混合物的含水量为大约 2-10 % (重量) 时停止。

4. 按照权利要求 1 的方法, 其中所述甲苯二胺包括 2,4-异构体、2,6-异构体或它们的混合物。

- 25 5. 按照权利要求 4 的方法, 其中所述甲苯二胺包括混有 2,3-异构体、3,4-异构体或它们的混合物的 2,4-异构体、2,6-异构体或它们的混合物。

6. 甲苯二胺和水的混合物, 所述混合物具有不高于 95 °C 的凝固点。

- 30 7. 按照权利要求 6 的混合物, 所述凝固点在 60-95 °C 范围内。
8. 按照权利要求 6 的混合物, 所述凝固点在 65-70 °C 范围内。

9. 按照权利要求 6 的混合物, 其中所述甲苯二胺由 2,4-异构体和 2,6-异构体组成。

5 10. 按照权利要求 6 的混合物, 其中所述甲苯二胺由混有 2,3-异构体、 3,4-异构体或它们的混合物的 2,4-异构体、 2,6-异构体或其混合物和较高分子量的副产物组成。

11. 按照权利要求 6 的混合物, 其中所述混合物含有大约 1-40 重量份水对大约 100 重量份甲苯二胺。

12. 按照权利要求 6 的混合物, 其中所述混合物含有大约 2-10 重量份水对大约 100 重量份甲苯二胺。

10 13. 在制备甲苯二异氰酸酯的方法中包括将甲苯二胺光气化生成甲苯二异氰酸酯, 改进在于所述甲苯二胺包括按照权利要求 6 的混合物, 在进行光气化之前对其进行蒸馏以除去水分。

14. 按照权利要求 13 的方法, 其中将所述按照权利要求 6 的混合物运输至在空间上与所述混合物的生产地相隔离的生产车间。

15

20

说明书

甲苯二异氰酸酯的制法和甲苯二胺和水的特定混合物及其在制备甲苯二异氰酸酯中的用途

5

本发明涉及甲苯二异氰酸酯(TDI)的制备方法。本方法包括:使甲苯与硝酸反应生成二硝基甲苯(DNT),将得到的二硝基甲苯(DNT)氢化生成甲苯二胺(TDA)和反应水,和使甲苯二胺与光气反应得到 TDI。然而生成甲苯二胺(TDA)的操作步骤在第一生产车间进行,其中得自
10 氢化步骤的甲苯二胺(TDA)和水的粗溶液被蒸馏,形成含大约 1-40% (重量)水的甲苯二胺和水的中间混合物。该中间混合物被运输至与第一生产车间有一段距离的第二生产车间。在第二生产车间中完成甲苯二胺(TDA)与水的中间混合物的蒸馏,得到干燥的甲苯二胺,然后将其光气化,生成甲苯二异氰酸酯(TDI)。

15

本发明还涉及甲苯二胺与水的特定混合物,并涉及这些混合物在与获得或制得甲苯二胺与水的混合物不同的地点制备甲苯二异氰酸酯中的用途。

20

TDI 的大规模生产通常采用下列操作步骤来进行:使甲苯与硝酸反应生成 DNT 和水,使 DNT 与氢反应生成 TDA 和水,随后使处理过的干燥的 TDA 与光气反应生成 TDI 和氯化氢,其中该方法各步骤的生产设备在一个生产车间中互相连接。

25

然而在相互间有一段距离的两个生产车间完成这些操作步骤可能是有利的,其中直至 TDA 的生产的操作步骤在一个生产车间进行,而 TDA 与光气的反应和为获得适合于市场销售的 TDI 终产物的处理
25 操作步骤在第二个生产车间进行。如果例如适用的原料和基本设施在一个地方易得而在相距相当远的另一地方具有需要就地生产该终产物的大的购买市场的话,这种生产方式在经济方面可能是有吸引力的。此外,在与一个中心总胺车间间隔一段距离的多个地点提供各种各样的小光气装置在经济方面可能也是有利的。

30

然而,由于中间产物 TDA 具有高熔点,使得这种生产和/或操作模式变得相当困难。这意味着 TDA 仅能或者以固体形式或者在高于

100 °C 的温度作为热熔体形式运输。当以固体形式运输 TDA 时，首先要对 TDA 进行费用浩大的处理例如制成片状，以便能够在运输后用于最终的光气化反应时将该产物再次熔化。另一方面，以热熔体形式海运时要求使用可加热的罐式容器和在船上的适当的加热设备例如连接到加热蒸汽或电力或者在以散装货物形式运输的情况下使用船舱可被加热至 105-110 °C 的油槽船。需要使用可加热的罐式容器的第一种情况对于运输大量的 TDA 来说是非常昂贵不经济的。在第二种情况中，在带有可加热船舱的船中以散装货物形式运输也是非常昂贵的，因而不是不经济的，因为在码头的常规油槽船和转运装置都不是装备在高温下使用的。这个方法首先需要使油槽船和转运装置适应于这个目的，这样花费很大。最后，还需要解决可任选地用陆地上昂贵的特殊废物焚烧措施处置来自船舱的废液(slops)问题。

美国专利第 5449832 号描述了一个储存和运输甲苯二胺(TDA)的方法。该方法包括将甲苯二硝化生成二硝基苯的 2,4-和 2,6-异构体，将该二硝基苯氢化生成甲苯二胺的 2,4-和 2,6-异构体，和将该甲苯二胺蒸馏制得基本上无水的产物 2,4-和 2,6-甲苯二胺，然后将其冷却，并转移以储存和/或装船。在将甲苯二胺(TDA)储存和/或装船之前，通过加入大约 5-15 %、最好是 7-10 % (重量)(基于无水 TDA 的重量)的水以降低 TDA 的熔点，并控制所得到的 TDA-水混合物的温度使得 TDA-水混合物的最终温度在其沸点或低于沸点。正是这种混合物适宜于长期储存和/或运输。加至无水 TDA 中的水是热的软化水、去离子水或减压蒸馏水。向无水 TDA 中加水后的最终温度为保持 TDA-水混合物长时间处于液态提供足够的内热，因而可将该混合物储存和/或运输。

本发明提供可在低于 95 °C 的温度以液态形式储存或运输而无固体析出的 TDA 制剂。

本发明的另一个目的是改进通过硝化甲苯制备 DNT、氢化 DNT 生成 TDA 和水和使干燥的 TDA 与光气反应制备 TDI 的 TDI 的制备方法，使得能将 TDA 以在罐式容器中或者以散装货物形式由第一生产车间运输至相隔一段距离的第二生产车间而无上述缺点。

这个目的由本发明的混合物和方法来实现。

令人惊讶的是，现已证明：含水量为 1-40 %、最好是 2-10 % 的 TDA 和水的特定混合物具有明显降低的熔点，因而比纯 TDA 更容易搬运而且在油槽船中以散装货物形式作长距离运输会更便宜。设计用于运输化学品的油槽船一般能够在运输过程中将被运输的货物保持在大约 65-70 °C 范围内，并亦能在相似的温度范围内将该化学品卸下。因此，本发明方法的一个目的是获得由于其熔融特性能以散装货物形式在常规油槽船中运输的 TDA/水混合物。

原则上，按照本发明的混合物可用通过将纯 TDA 即含大约 80 % (重量) 2,4-TDA 和大约 20 % (重量) 2,6-TDA 的常规工业异构体混合物与水混合来制备。然而，若在蒸馏含 TDA 和水的氢化产物的过程中，在适当的时间中断该工业过程使得能获得含水量在大约 1-40 % (重量) 的 TDA 与水的中间混合物而不是常规方法中的无水 TDA，则这些混合物更易得。

因此，本发明提供甲苯二异氰酸酯的制备方法，包括：使甲苯与硝酸反应生成二硝基甲苯，将该二硝基甲苯氢化生成甲苯二胺和反应水的粗溶液，和将该甲苯二胺和反应水的粗溶液蒸馏，形成含大约 1-40% (重量)、最好是大约 2-10 % (重量) 水的甲苯二胺和水的中间混合物，然后将该甲苯二胺和水的中间混合物由第一生产车间运输至第二生产车间，接着在第二生产车间将甲苯二胺与水的中间混合物全部蒸馏，得到干燥的甲苯二胺，并将干燥的甲苯二胺光气化，生成甲苯二异氰酸酯。

在另一个实施方案中，将二硝基苯在溶剂或稀释剂存在下氢化。在蒸馏该甲苯二胺和反应水的粗溶液之前可将该溶剂或稀释剂在附加的步骤中从该甲苯二胺和反应水的粗溶液中全部或部分去除或分离，以生成适宜储存和/或运输的甲苯二胺和水的混合物。

在另一个实施方案中，可按本身已知的方法在光气化以制备甲苯二异氰酸酯之前，对在第二生产车间进行完全蒸馏后的干燥的甲苯二胺进行进一步处理。

图 1 是说明由 TDA 和水的粗溶液中去除水以生成干燥的 TDA 的先有技术中所述的传统方法的示意图。

图 2 是说明通过第二蒸馏步骤的按照本发明的方法的示意图。

图 3 说明 TDA 和水的粗溶液的凝固点的变化。

图 4 是 TDA 和水的粗溶液的相平衡图。

按照本发明，最好是：

- 5 - 甲苯二胺包括 2,4-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺或这些异构体的任何混合物，并可任选地含有任何量的 2,3-甲苯二胺、3,4-甲苯二胺或其混合物，

和

- 在二硝基苯的氢化过程中不存在溶剂或稀释剂。

10 本发明还涉及甲苯二胺和水的混合物，其中这些混合物的凝固点至多为 95 °C。

按照本发明，凝固点在大约 60-95 °C、最好是 65-70 °C 的下列混合物是优选的：

- 由 2,4-和/或 2,6-甲苯二胺和水组成，

和

- 15 - 含有 1-40、最好是 2-10 重量份水对 100 重量份甲苯二胺。

20 除上面所给的含水量外，按照本发明的混合物还可任选地含有最大浓度为大约 10 % (重量) 的有机均匀溶解的溶剂或稀释剂。在这种情况下适宜的溶剂或稀释剂尤其是低级醇，优选的是甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇，低级酮，特别是丙酮，和二醇，特别是乙二醇，或者也可以是甲苯。

本发明还提供 TDA 和水的中间混合物在去除水之前通过光气化制备甲苯二异氰酸酯中的用途。

最好是将准备用于制备甲苯二异氰酸酯的中间混合物运输至与制备该混合物的地点隔开一段距离的生产车间中。

- 25 由二硝基苯工业生产 TDA 一般采用连续法进行：将 DNT 中的硝基用氢在高压下在悬浮的粉末催化剂例如钨/活性炭或阮内镍上还原，该过程可任选地在稀释剂或溶剂存在下进行。通过将相应的硝基化合物 DNT(在本发明中)催化氢化制备芳胺例如 TDA 的许多方法已被披露。这些方法见述于例如 DE-OS 1542544、1947851、
30 2016644、2135154、2214056、2456308，BE PS 631964、661047、661946，FR-PS 1359438，GB-PS 768111，EP-

A0124010。

适宜的溶剂或稀释剂包括化合物例如甲醇、乙醇或丙醇(Ullmann, 第四版, 1977, 第13卷, 第14页)。这些溶剂或稀释剂的存在能帮助将大量的反应热(每摩尔硝基基团大约 418 KJ)分布至大量的反应物中, 并有助于其去除以及通过提高溶解度增加二硝基苯在悬浮液中的可用性。与这些合乎需要的性能背道而驰的是溶剂的存在, 分离这些溶剂要有额外的蒸馏花费。因此, 将溶剂的用量降至最低而同时又能保持该步骤中安全和反应的需要是最佳目标。因此, 连续生产 TDA 而不使用溶剂对于本发明方法是优选的, 因为可以使用按照美国专利第 5387396 号的反应器, 该专利所披露的内容为本文参考引用(据认为相应于 DE-OS 3635217)。这些反应器的构造使得它们能够通过蒸发冷凝即通过在冷却剂侧产生例如水蒸汽特别有效地去除热。因此在二硝基苯的情况下, 这些反应器使得该反应有可能在比别的普通的反应器高的温度进行, 即在 180-200 °C 而不是 100-150 °C 进行, 并且不使用溶剂。

在二硝基苯与氢反应过程中获得的粗溶液包含大约 60 % (重量) TDA 与大约 40 % (重量) 反应水和可任选使用的稀释剂或溶剂。在将固体催化剂例如用过滤法或沉降法分离后, 该粗溶液还含有该方法的副产物。这些副产物主要是 2,3-TDA 和 3,4-TDA, 可占该粗溶液的大约 3-5 % (重量)。其它的副产物也可能存在, 包括一些具有高分子量的物质。为制备可用于光气化的适宜的起始物, 必须将存在的水和可能存在的任何稀释剂或溶剂用本身已知的方法例如通过蒸馏完全去除。此外, 为获得 TDI 可能的最大收率, 通过蒸馏除去副产物也是合适的, 于是能获得常规纯度的市场上可购得的 TDA。常规纯度的 TDA 包含大约 80 % (重量) 的 2,4-甲苯二胺和大约 20 % (重量) 的 2,6-甲苯二胺。

在去除在氢化二硝基苯过程中产生的反应水之前, 必须首先将存在的任何溶剂从甲苯二胺(TDA)和反应水的无催化剂的粗溶液中去。溶剂的去除一般用已知方法通过在连续工作的蒸馏柱中蒸馏来实现, 其中通过控制操作将溶剂以不经进一步纯化能在该过程中直接再用的纯度回收。还可以从 TDA 和反应水的粗溶液中分离溶剂连同一些

(或全部)由蒸馏生成的水,然后在另一个处理步骤中从溶剂和水的混合物中回收所需纯度的溶剂。当在不加溶剂进行反应时,显然不需分离溶剂。

5 在用于生产甲苯二异氰酸酯(TDI)的常规工业方法中,接着实施对 TDA 和水的粗溶液的干燥步骤。该步骤将完全除去所有存在于 TDA 和反应水的粗溶液中的反应水。所述水一般占该粗溶液至多大约 40 % (重量)。原则上这只需通过真空加热该粗溶液并排出生成的蒸气驱除水就可以实现。然而,由该简单的操作获得的分离的水在纯度上未达到直接废弃所要求的纯度,而总是或多或少地被 TDA 所污染。因此,10 通过在适当的蒸馏设备中蒸馏去除反应水比较好。在这种情况下,例如将 TDA 和反应水的粗溶液在柱底加热至 200 °C 以上,于是在柱头产生纯水。这些用在常规方法中的蒸馏柱在大气压下或者具有微小的过压下工作,具有大约 20-30 个泡罩塔板(即实际塔板),而 TDA 由底部排出,仅余的微量的水通过减压至 30-50 毫巴的真空度而被除去。

15 图 1 是用于从 TDA 中除去水的传统方法(即先有技术方法)的示意图。在图 1 中:

- A 代表含有大约 60 % (重量)TDA 的 TDA 和水的粗溶液;
- B 代表水的排出;
- C 代表回至 A 的 TDA/水混合物;
- 20 D 代表 TDA(干燥的)的排出;
- 和
- 25 代表蒸馏柱中的泡罩塔板数。

然而本发明与上述的生产 TDA 的方法的常规过程不同。更具体地讲,本发明与常规方法的不同之处在于:从 TDA 和反应水的粗溶液25 中分离水的步骤分两步进行。事实上,含有大约 40 % (重量)水的 TDA 和反应水的粗溶液具有被大大降低的大约 45 °C 的凝固点。因此,该 TDA 和反应水的粗溶液将适宜于在油槽船中散装运输。这里所用的凝固点应被理解为发生由液态向固态转化的温度。然而运输 TDA 和反应水的粗溶液就意味着昂贵的舱位对于运输水来说是太浪费了。

30 因此在本发明方法中,要从 TDA 和反应水的粗溶液中部分去除水,形成 TDA 和水的中间混合物,其中在该中间混合物中水的残留浓

度被调节以使得所得到的中间混合物的凝固点不高于通常用在油槽船中的受控温度范围的。

图 3 中所示的 TDA 与水的混合物的凝固点的变化被用作确定水在这些中间混合物中适宜的浓度以使这些混合物适宜于储存和/或运输的基础。图 3 显示了 TDA 和水的混合物的凝固点。更具体地讲，所述 TDA 包含 80 % (重量) 2,4-TDA 和 20 % (重量) 2,6-TDA。x 轴代表含水量，以重量百分数表示，而 y 轴代表凝固点，以 °C 表示。按照这个图，凝固点例如 65 °C 与 7 % (重量) 的含水量相对应。

用于从 TDA 和反应水的粗溶液中部分去除水的方法比在上述常规方法中干燥 TDA 用的设备简单得多。最好是通过简单的常压蒸馏部分除去水。在本发明方法中，仅具有 5 个泡罩塔板(即实际塔板)的蒸馏柱更适于产生不含 TDA 的头馏物。由于大部分的水已用这个方法除去，因此，为得到干燥的 TDA，在最终目的地即第二生产车间所需的真空蒸馏设备需要只具有大约 10 个塔板(即实际塔板)。因此，本发明所要求的真空蒸馏设备比常规工业方法生产 TDA 所要求的常规真空蒸馏设备小。因此，本发明的蒸馏设备也更经济效率高。

适宜于本发明生产干燥的 TDA 的蒸馏柱按本身已知的方法通过考虑 TDA/水的相平衡(粗: 1013 毫巴，细: 100 毫巴)体系(见图 4)。在图 4 中，x 轴代表水在液相中的摩尔浓度，而 y 轴代表水在气相中的摩尔浓度。

本发明的另一个优点是没有来自油槽船的废液的废弃物处理问题。由于该船可用水冲洗并且 TDA 和水的中间混合物的蒸馏在各最终目的地完成，因此对含有 TDA 的洗涤水的处理也可以是在最终目的地。因此，不需要昂贵的特殊废物焚烧处理过程。

在最终目的地对干燥的 TDA 进行进一步加工以得到 TDI 的处理亦用本领域技术人员公知的常规方法来进行。可任选地首先将 TDA 的 2,3-和 3,4-异构体和其它副产物从 TDA 异构体混合物中除去。去除这些异构体和其它的副产物的适宜的方法见述于例如美国专利第 3420752 和 3414619 号，本文参考引用其披露的内容。通过将 TDA 光气化制备 TDI 的整个方法的最后一步按已知方法进行。参见例如 Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, 第二版, 1983, 第 7 卷, 第 63 页等,

Carl-Hanser Verlag, Munich, 和该文所引用的文献。

因此, 本发明提供生产 TDI 的方法: 将甲苯硝化得到二硝基甲苯 (DNT), 将该 DNT 氢化得到甲苯二胺(TDA)和反应水的粗溶液, 可任
5 选地在溶剂或稀释剂存在下, 然而最好是不使用这些, 可任选地将溶
剂完全或部分去除, 和将 TDA 和反应水的粗溶液蒸馏以生成 TDA 和
水的中间混合物, 其中蒸馏在 TDA 和水的中间混合物含有大约 1-40
%(重量)水时停止。然后将该中间混合物由第一生产地运至第二生产
地。在第二生产地, 该 TDA 和水的中间混合物被进一步蒸馏, 得到干
燥的 TDA。任何副产物包括例如 2,3-TDA 和/或 3,4-TDA 也可以通过
10 这个第二蒸馏步骤或另外的处理步骤除去, 得到商业级质量的干燥的
TDA。然后将该干燥的 TDA 光气化得到 TDI。

适宜于本发明方法的化合物是 2,4-甲苯二胺和甲苯二胺的各种异
构体混合物。商业级的 TDA 一般是 2,4-异构体和 2,6-异构体的混合
物, 其中 2,4-TDA 与 2,6-TDA 之异构体比为大约 65:35 或 80:20。可
15 由第一生产车间运输至第二生产车间的适宜的 TDA 和水的中间混合
物包括 2,4-TDA 和/或 2,6-TDA 与各种浓度的 TDA 的 2,3-和 3,4-异构
体的异构体混合物。这些中间混合物还可以含有反应的副产物。2,3-
和/或 3,4-异构体在这些中间混合物中的含量一般为大约 0.05-5.0 %
(重量)。这些 TDA 和水的中间混合物还含有各种比例的具有高分子量
20 的副产物。这些较高分子量的副产物的含量一般为大约 0.01-2.5 % (重
量), 通常为 0.2-1.8 % (重量)。

下列实施例用于进一步详细说明本发明方法。上面所披露的本发
明的精神和范围不受这些实施例的限制。本领域技术人员应不难理解
可以使用下列方法的条件的已知的变更。除另作说明外, 所有的温度
25 均为摄氏度, 所有的百分数均为重量百分数。

实施例 1

按照本发明的 TDA/水混合物的制备

30 a) 二硝基苯的制备

二硝基苯(DNT)在两个用水冷却的搅拌釜反应器中制备。各反应

器的工作体积为 500 l 并装备了进入分液瓶的侧向溢流口。各分液瓶的容积为 100 l。在脱气侧，该装置与在常压工作的排出气收集线相连。在开始反应前，将两个容器用 92 % 浓度的硫酸装至溢流，开启搅拌器。

5 将 93 kg/小时甲苯和 100 kg/小时 65 % 浓度的硝酸以及已作为 92 % 的酸以 665 kg/小时引入第二釜中并已溢流进入下游的沉降瓶中的硫酸送入第一釜中。

来自第一釜的溢流液在相连的沉降瓶中分离成待处理去除的硫酸相和主要由一硝基甲苯(MNT)构成的有机相。将有机相连续泵至第二釜中，其中除上述的 92 % 的硫酸外，还加入 105 kg/小时 65 % 浓度的硝酸。第二釜中的温度是 70 °C。

来自第二釜的溢流液在相连的沉降瓶中分离成如上所述的然后被泵至第一釜中的硫酸相和含有 DNT 粗品和夹带的微量酸的有机相。

15 为纯化该产物，使 DNT 粗品连续通过一保持在 70 °C 的 3-级混合器/沉降器组，其中 DNT 粗品被依次用 50 l/小时热水(70 °C)、50 l/小时 2 % 浓度苛性苏打溶液(70 °C)和 50 l/小时去离子水(70 °C)洗涤。所得到的 DNT 的水性萃取物的 pH 为 7.6。水相作为废液排出。

b) 氢化 DNT 以制备 TDA

20 将装有冷凝和加热设备、气体分散搅拌器、温度计和液面指示器的 500 l 高压釜用于氢化 DNT 以制备甲苯二胺(TDA)。

将 80 °C 的 70 kg 水和 150 kg 甲苯二胺的混合物先引入高压釜中，然后将大约 7 kg 悬浮在大约 30 l 水中的阮内镍加至该混合物中。向高压釜中充 10 次压力为 10 巴的氢，并然后每次减压至大气压。然后以 25 22 巴的压力引入氢，开启搅拌器，并开始通过潜管以 182 kg/小时的速率将 DNT 加至该反应混合物中。

大约 2 分钟后，借助高压釜内温度的快速上升看出反应开始。在加热过程变成冷却过程后，将温度控制在 190 °C。通过加入新鲜的氢气使得高压釜内的压力在 22 巴保持恒定来补偿氢的消耗。一股 25 30 Nm³/小时的气流从高压釜中的气隙中排出。

当该液体充满高压釜的 75 % 时，开始通过浸入管排出产物。产

物流入容积为大约 20 l 的滤器中，滤器中预先插入 3 个烧结金属滤筒。

5 用泵使富含催化剂的大约 50 l/小时的反应混合物由滤器回至反应器中，同时，通过由反应器中的液面控制的调节阀将流过该滤筒的反应混合物的压力在具有回流冷凝器的减压容器内降至 3 巴。将该经减压的气体作为排出气放出。

10 反应混合物由减压容器连续流至具有 5 个泡罩塔板的第一蒸馏柱中，该蒸馏柱的长度为大约 2.5 m，直径为大约 200 mm。使柱在大气压下工作，并用插入式蒸发器和 6 巴蒸汽将该柱的底部加热至 135 °C。在柱头，含有大约 25 ppm TDA 的水以回流比(回流液/馏出液) = 3 排出。来自柱底部的产物是 TDA 和水的中间混合物，含有大约 7 % (重量)的水，而凝固点为大约 65 °C。它含有 TDA 的不同的异构体，即 2,3-、2,4-、3,4-和 2,6-异构体，以及具有较高分子量的副产物。于大约 70 °C 储存 4 星期后该 TDA 和水的中间混合物中无固体析出。因此，
15 该 TDA 和水的中间混合物适宜于在船中于 70 °C 散装运输。

实施例 2

由按照本发明的 TDA 和水的中间混合物制备甲苯二异氰酸酯

20 在具有 10 个泡罩塔板的第二蒸馏柱中在 100 毫巴的真空度下在顶部于 205 °C 从 TDA 和水的中间混合物(即得自上面实施例 1b 中所述的第一蒸馏柱的产物)中去除残留的水。该第二蒸馏柱大约 4.5 m 长，直径为大约 300 mm。用 30 巴的蒸汽加热该柱的底部。该蒸馏在柱的底部产生基本上干燥的 TDA(含大约 400 ppm 的水)，当(回流液/馏出液) = 4 时，在柱顶得到水(含大约 10 ppm 的 TDA)。
25

图 2 示出了通过第二蒸馏步骤的本发明方法的示意图。在图 2

中：

A 代表 DNT 供应；

B 代表氢供应；

30 C 代表排出气；

D 代表热驱除；

E 代表 DNT 向 TDA 的催化转化 (185 °C, 25-30 巴, 2-3 % (重量)的催化
剂);

F 代表催化剂的分离;

G 代表减压至 130 °C 3 巴;

5 H 代表供应至柱 1;

I 代表排水 (TDA 的含量为 25 ppm);

J 代表排出 TDA 和水的中间混合物(按照本发明);

K 代表 80 °C 的 TDA 和水的中间混合物(按照本发明)的暂时储存和/或
运输;

10 L 代表从柱 2 排出 TDA (含水量为 400 ppm);

M 代表从柱 2 排出水(TDA 的含量为 10 ppm);

1) 代表第一蒸馏柱, 其中 5 代表柱 1 中的泡罩塔板数;
和

2) 代表第二蒸馏柱, 其中 10 代表柱 2 中的泡罩塔板数。

15 然后使干燥的 TDA 与光气反应生成 TDI。该步骤在基本上由两个
个各具有 2 m 的容积和两个蒸馏柱的用 30 巴蒸汽加热的搅拌釜组成的
连续工作的设备中进行。

20 将 800 kg/小时以在邻二氯苯(ODB)中的 50 % 浓度的溶液形式的光
气送入两个搅拌釜中的第一个搅拌釜中, 并在 1.9 巴的压力下加热
至 90 °C。溢流流入第二搅拌釜, 该釜与第一搅拌釜在排气侧相连并保
持在大约 135 °C 的温度。

25 将以 120 kg/小时于 45 °C 以在 ODB 中的浓度为 5 % 的溶液形式通
过泵从 TDA 溶液釜中排出的 TDA 与引入第一搅拌釜的光气溶液混
合。用具有开式叶轮的离心泵使这两个溶液充分混合。

在反应混合物离开第二搅拌釜后, 将其在以 30 巴蒸汽工作的热
30 交换器中加热至 190 °C。

使从该搅拌釜和热交换器排出的蒸气通过一洗涤柱, 该柱的直径
为大约 500 mm, 长度为大约 4 m, 并含有 10 个泡罩塔板。在该柱顶
用 60 °C 的 ODB 冷凝的冷凝器将一些反应混合物冷凝, 将其加至该柱
中作为回流介质。自该柱的排出物在该液面之下返回至第一搅拌釜
中。使出自该柱的蒸气通过回收设备以将所用过量的光气与生成的氯

化氢分离。

5 将出自热交换器(上述的)的 190 °C 的反应混合物引至溶剂柱的底部, 该柱的直径为大约 450 mm, 长度为大约 6 m, 并装有大约 4 m 高的填料。用插入式蒸发器以 30 巴蒸汽将该溶剂柱的底部加热至大约 185 °C, 而在柱头的压力为 330 毫巴。用以冷水工作的冷凝器建立回流比 R:E = 2。排出的 ODB 不含 TDI 并再次用于制备 TDA 溶液和光气溶液(如上所述进入第一釜)。

10 将由溶剂柱底部排出的 TDI 与大约 10 % ODB 一起在下游的用 30 巴蒸汽加热并被保持在 100 毫巴压力的薄层蒸发器(TLE)中加热, 并将 ODB 完全除去。将 TLE 馏出物在用冷水的冷凝器中冷凝并使其返回至溶剂柱。

15 将 TLE 底部的排出物在第二薄层蒸发器中分离成大约 90 % 的初馏物和大约 10 % 的底部产物, 所述蒸发器亦用 30 巴蒸汽加热并被保持在 10 毫巴的压力下。将底部产物收集在容积为 2 m 的蒸馏蒸发器(distillation boiler)中, 并用 30 巴蒸汽于 220 °C/5 毫巴将其分批蒸发直至形成粘稠的熔体。将该熔体趁热倒出, 使其在纸板槽中固化, 并将其用废物焚烧法处理。除在光气化过程中生成的高沸点副产物外, 它还含有来自 TDA 进料的高分子量的副产物。

20 将来自蒸发器蒸馏的馏出物连同来自第二 TLE 的馏出物一起送入 TDI 柱中。

该 TDI 柱的总高度为大约 5 m, 直径为 250 mm, 并装有大约 3.5 m 高的填料。在该柱顶是冷凝器, 进行总回流。借助出料盘将产物在内部填料顶部之下大约 400 mm 处从 TDI 柱中排出。回流比 R:E 为 15。在柱顶的压力为 15 毫巴。

25 TDI 柱的底部的容积为大约 100 l。将其用插入式蒸发器以 30 巴蒸汽加热以使得温度为 163 °C。将底部内容物以 6 小时的固定间隔减少大约 30 l, 并将排出的产物加至进入上述第二 TLE 的原料中。

由 TDI 柱中排出的 TDI 产物具有下列分析特征:

30 79.4 % 2,4-异构体
20.6 % 2,6-异构体
0.005 % 可水解的氯

和
低于 0.005 % ODB。

因此，本实施例的 TDI 产物与商品 TDI 的质量相当。

5 通过所有制造步骤从甲苯制备甲苯二异氰酸酯的总收率为大约
85 %。

尽管上述说明已详细描述了本发明，但应当理解的是：这些详细
说明仅用于说明本发明，只要不为权利要求所限，本领域技术人员可
对其进行变更而不会背离本发明的精神和范围。

10

说明书附图

图 1

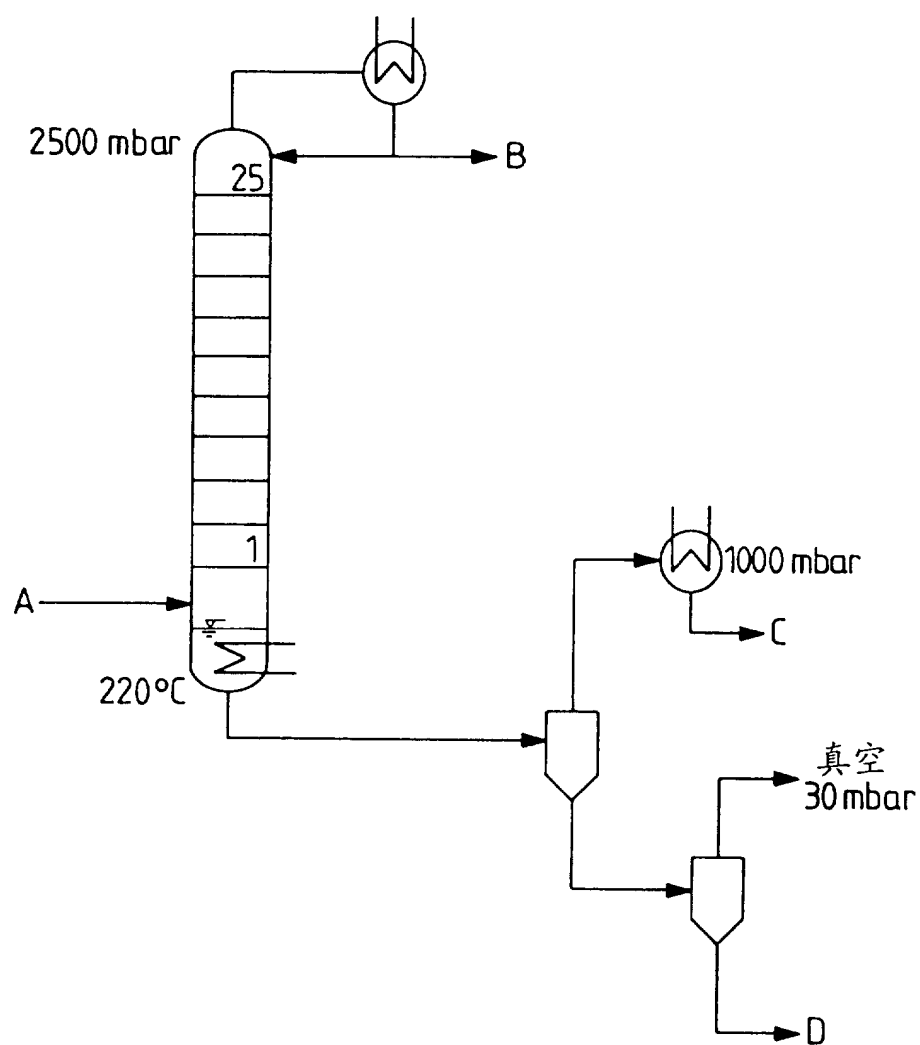


图 2

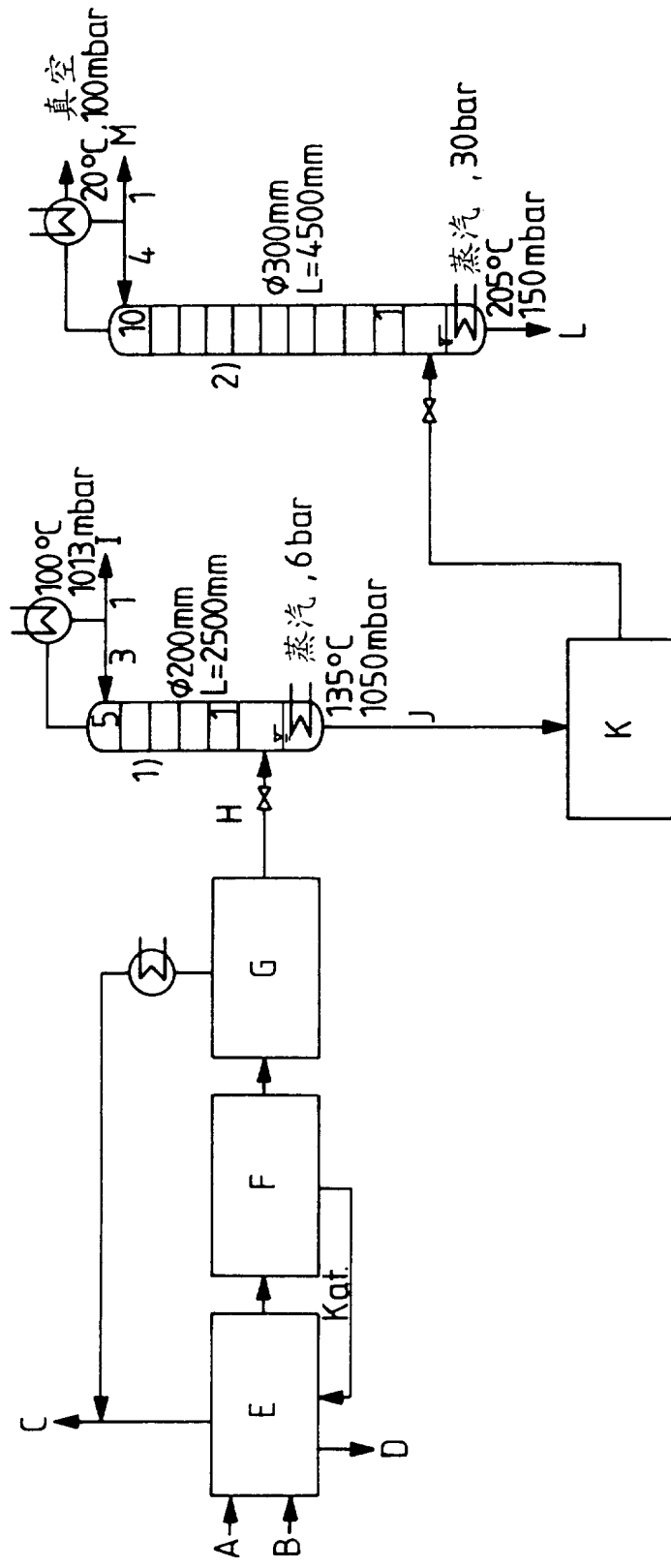


图 3

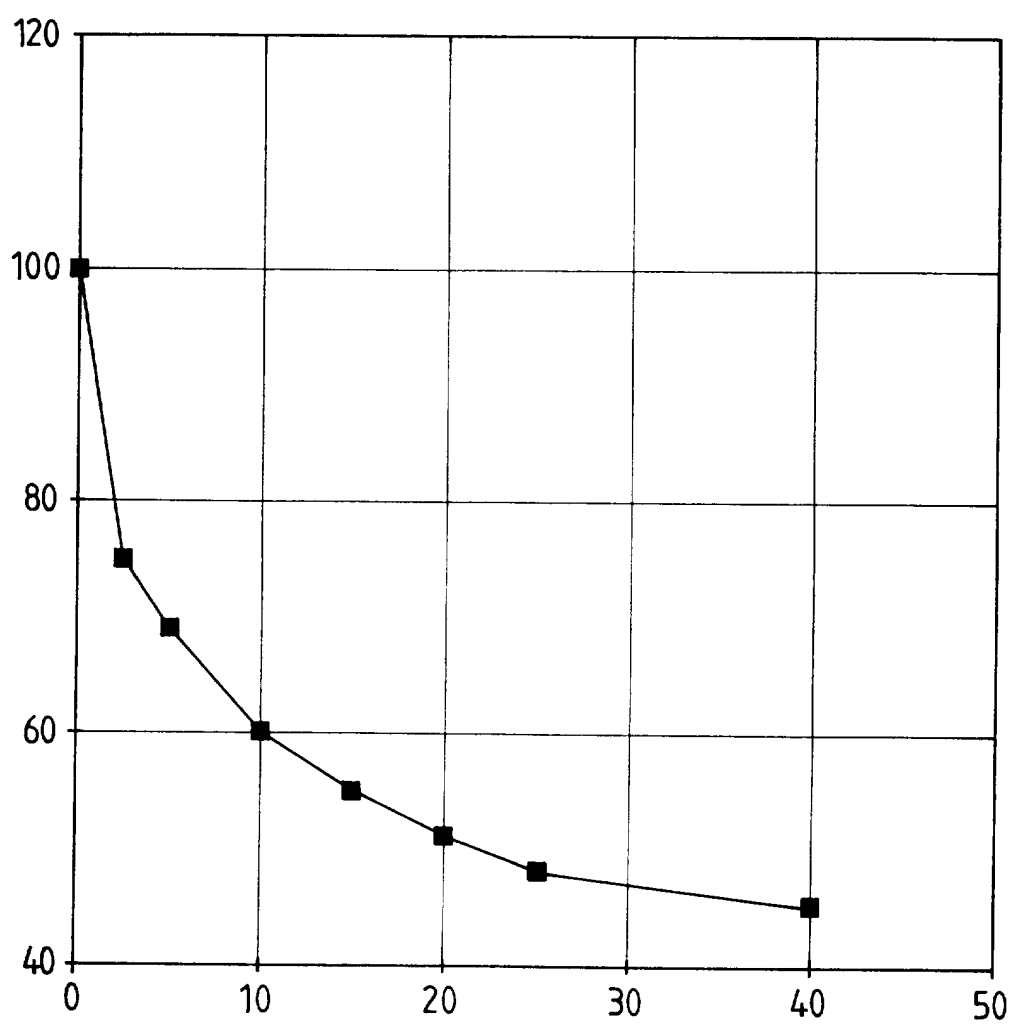


图 4

