



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년02월25일
 (11) 등록번호 10-1016737
 (24) 등록일자 2011년02월15일

(51) Int. Cl.

C07C 263/18 (2006.01) C07C 263/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7011102

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년12월13일

심사청구일자 2008년09월22일

(85) 번역문제출일자 2005년06월16일

(65) 공개번호 10-2005-0089053

(43) 공개일자 2005년09월07일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/014186

(87) 국제공개번호 WO 2004/056757

국제공개일자 2004년07월08일

(30) 우선권주장

102 60 093.7 2002년12월19일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문현

EP01371633 A1

EP01371635 A1

KR1020030096037 A

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 방성철

(54) 반응 혼합물로부터 이소시아네이트를 분리하는 방법

(57) 요 약

본 발명은 반응기내 아민과 포스젠의 반응, 이어서 반응기에서 배출되는 반응 혼합물로부터 이소시아네이트의 분리, 및 이소시아네이트의 정제에 의한 이소시아네이트의 제조 방법으로서, 이소시아네이트의 분리 및 정제는 상부에서 1~950 mbar, 바람직하게는 5~50 mbar, 특히 바람직하게는 10~20 mbar의 압력을 가지며, 하부에서 90~250°C, 바람직하게는 120~170°C, 특히 바람직하게는 130~150°C의 온도를 갖는 칼럼에서 실시되며, 순수한 이소시아네이트 스크립은 바람직하게는 칼럼의 축부 배출구에서 액체 또는 기체 형태로 배출되는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

네베얀스 필립

벨기에 베-9170 세인트 길리스-바아스 아스트슈트라트 32

페첼 올리히

독일 01945 테타우 빈처가쎄 12

팔라쉬 한스-위르겐

독일 67169 칼슈타트 노이가쎄 23번

잔더 미하엘

독일 67117 립부르거호프 작센백 10

슈바르츠 한스 폴크마르

벨기에 베-3090 오베리제 클로스터슈트라트 34

마켄로트 볼프강

독일 67089 바트 뒤르크하임 임 뢰리히 77

특허청구의 범위

청구항 1

반응기내 아민과 포스젠의 반응, 이어서 반응 혼합물로부터 이소시아네트의 분리, 및 이소시아네이트의 정제에 의한 톨릴렌 디이소시아네이트의 제조 방법으로서, 이소시아네이트의 분리 및 정제는 상부에서의 압력이 5~50 mbar이고 하부에서의 온도가 90~250°C인 칼럼에서 실시되며, 칼럼은 기체 및 액체의 역류 흐름으로 작동되고, 순수한 이소시아네이트 스트림은 칼럼의 축부 배출구에서 액체 또는 기체 형태로 배출되며, 칼럼의 하부에서의 체류 시간은 하부에서 배출되는 생성물을 기준으로 하여 6 시간 이하이고, 칼럼은 수직 분리벽을 구비하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 칼럼으로부터의 하부 생성물은 이소시아네이트를 여전히 함유하며, 이 이소시아네이트를 압력이 1~500 mbar이고 온도가 100~225°C인 칼럼에서 제1 칼럼으로의 공급물 스트림을 기준으로 하여 10 중량% 미만의 농도로 고갈시키는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 칼럼에 선행하여 단일 단계 또는 다단계 증발이 실시되는 것인 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 시트 메탈 팩킹, 직물 팩킹 또는 메쉬 팩킹으로 칼럼을 팩킹하는 것인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 칼럼 하부에서의 체류 시간은 하부에서 배출되는 생성물을 기준으로 하여 6 시간 이하인 것인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응 혼합물은 이소시아네이트 분리용 제1 칼럼의 하부로 공급되는 것인 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 반응 혼합물로부터 이소시아네이트를 제조하고 방향족 또는 지방족 이소시아네이트의 제조에서 이소시아네이트를 정제하는 방법에 관한 것이다. 방향족 이소시아네이트의 경우에는, 메틸렌디(페닐이소시아네이트)(MDI) 및 톨루엔 디이소시아네이트(TDI)가 바람직한 반면, 지방족 이소시아네이트의 경우에는,

헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI) 및 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)가 바람직하다.

- [0002] 1차 유기 아민과 포스겐의 반응에 의한 유기 이소시아네이트의 연속적 제조는 여러번 개시되었고 대규모의 공업적 규모로 실시된다[예컨대, Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 7권(폴리우레탄), 3차 개정판, Carl Hanser Verlag, Munich-Vienna, p. 76ff (1993)]. 방향족 이소시아네이트 TDI(톨루엔 디이소시아네이트) 및 MDI(메틸렌디(페닐 이소시아네이트)) 또는 PMDI(폴리메틸렌폴리페닐렌 폴리이소시아네이트) 및 지방족 이소시아네이트 HDI(헥사메틸렌디(페닐 이소시아네이트)) 및 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)가 특히 공업적 규모로 제조된다.
- [0003] 포스겐화에 의한 해당 아민으로부터의 이소시아네이트 제조는 지금까지 대체로 예컨대 DE-A-1468445호에 개시된 바와 같이 교반 용기내에서, 예컨대 DE-C 844896호에 개시된 바와 같이 다단계 교반 용기내에서, 예컨대 WO 99/5428호 및 DE-A-2112181호에 개시된 바와 같이 팩킹된 반응 칼럼 또는 반응 칼럼에서 또는 팩킹되지 않은 칼럼에서 실시되어 왔다. 순환식 작동은 제한된 반응 부피에서 완전한 전환을 위해 충분한 체류 시간(홀드업)을 필요로 하는 경우가 종종 있다. 아민과 포스겐의 액상 반응은 매우 빠르므로, 반응 장치를 통과한 반응 스트림이 고도로 전단되는 혼합 반응기를 흔히 제1 반응 단계에 사용한다. 공지된 혼합 장치에는 특히 고리형 슬릿 노즐(annular slit nozzle), 고리형 천공 노즐(annular hole nozzle), 유연 젯 혼합 노즐(smooth jet mixing nozzle), 팬 젯 노즐(fan jet nozzle), 앵글 젯 챔버 노즐(angle jet chamber nozzle), 3-유체 노즐(three-fluid nozzle), 역류 혼합 챔버(countercurrent mixing chamber), 홀드업 노즐(holdup nozzle) 및 벤투리 혼합 노즐(Venturi mixing nozzle)이 포함된다.
- [0004] 이소시아네이트 합성의 제1 단계는 종종 매우 저온에서 실시되고, 이후의 제2 단계는 체류 장치에서 상당히 더 높은 온도에서 실시한다. 이 방법은 흔히 콜드-핫 포스겐화라고 일컬어진다. 개시 내용은 예컨대 문헌[W. Siefken, Liebigs Analen der Chemie 562 (1949), 96 페이지]에서 찾아볼 수 있다. 중간체 카바모일 클로라이드 및 아민 히드로클로라이드의 혼탁액을 먼저 저온, 통상적으로 0°C 또는 실온에서, 60°C 이하에서 제조한 다음 체류 반응기에서 통상적으로 100~200°C의 더 고온에서 반응시켜 이소시아네이트를 제조한다. 이러한 2단계 공정은 문헌[Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 7권 (Polyurethane), 제3 개정판, Carl Hanser Verlag, Munich-Vienna, p. 76ff (1993)] 및 예컨대 특히 문헌 제DE 2058032호, 제DE 2153268호 및 제DE 2908703호에 개시되어 있다.
- [0005] 체류 장치로서는, 실시예로서 상기 언급한, 이소시아네이트의 제조에 공지된 통상적인 반응기를 사용할 수 있다.
- [0006] 이소시아네이트의 제조는 통상적으로는 용액 중에서 실시된다. 이소시아네이트 제조 용매로서는 염소화된 방향족 탄화수소, 예컨대 디클로로벤젠, 클로로벤젠, 트리클로로벤젠 또는 방향족 또는 지방족 탄화수소, 예컨대 톨루엔, 크실렌, 벤젠, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산, 비페닐, 케톤(예, 2-부타논, 메틸 이소부틸 케톤), 에스테르(예, 디에틸 이소프탈레이트), 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 니트릴(예, 아세토니트릴) 또는 설폰 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0007] 반응이 완결된 후, 일반적으로 이소시아네이트의 비점보다 낮은 비점을 갖는 용매를 이소시아네이트로부터 분리하고 임의의 잔류물은 증류에 의하여 워크업 처리한다. 톨일렌(TDI) 디이소시아네이트의 경우, 이소시아네이트는 추후 증류에 의하여 잔류물로부터 분리하여 증류 또는 결정화에 의하여 정제한다. (특히 TDI의 경우에는 경쟁 물질에 의하여 실시됨. 반드시 증류로 실시되는 것은 아님). 또한, 추가의 분리 작업을 수행하여, TDI 또는 MDI의 경우에는 이성체 혼합물을 또는 MDI의 경우에는 올리고며 혼합물을 상이한 이성체 및 올리고며 조성을 갖는 개별 분획으로 분리할 수 있다.
- [0008] 지방족 또는 방향족 아민과 포스겐을 반응시켜 해당 이소시아네이트를 얻기 위한 반응에서 얻어지는 염화수소 및 포스겐의 혼합물은 다소 많은 양의 용매를 함유할 수 있고, 통상적으로 기체 형태로 얻어지는 염화수소 및 포스겐과 임의의 용매의 액체 혼합물로 분리되는 것이 일반적이다. 이후 포스겐 또는 포스겐/용매 혼합물을 반응에 재순환시킨다.
- [0009] US 3410888호에는 반응 혼합물로부터 방향족 디이소시아네이트를 분리하기 위한 방법이 개시되어 있는데, 여기서, 이소시아네이트는 2 개의 페닐 고리를 갖고, 이소시아네이트 기는 상이한 페닐 고리의 탄소 원자에 결합된다. 이것은 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-메틸렌디(페닐 이소시아네이트)(MDI) 및 이들 이성체들의 혼합물 또는 폴리메틸렌폴리페닐렌 폴리이소시아네이트(PMDI)에 적용된다. 개시된 방법은 먼저 적당한 방향족 디아민과 포스겐을 반응시키고 증류에 의하여 용매를 제거하는 동안 이러한 방식으로 제조된 방향족 이소시아네이트 부분을 분리하

는 단계, 다음으로 내면에 잔류물이 박막으로서 분포되어 있고 온도 및 압력이 이소시아네이트의 증발을 실시하기에 충분한 제2 중류 장치로 상기 중류 잔류물(하부 생성물)을 옮기는 단계, 그 다음으로 이 제2 중류 장치로부터 주로 이소시아네이트가 많은 증기를 배출시키는 단계를 포함한다. 증기는 응축되고 이소시아네이트는 저장된다. 가능한 중류 장치로서는, 상승 박막식 증발기 또는 하강 박막식 증발기가 예로 언급된다. 이소시아네이트 합성에 선택된 용매의 비점은 통상적으로 이소시아네이트의 비점보다 낮은데, 바람직하게는 30°C 이상 더 낮다. 비점 차가 더 작은 경우에는, 제조된 이소시아네이트 부분을 용매 제거시 용매와 함께 분리한다. 이후 박막 증발기에 잔류물로서 얻어지는 미정제 이소시아네이트의 중류가 이어진다. 용매 제거에서 이소시아네이트 부분을 분리하는 것은, 원하지 않는 중간체, 착색될 수 있는 불순물 또는 비점이 이소시아네이트의 비점과 용매의 비점 사이에 있는 성분이 용매 제거에서 용매와 함께 분리된다는 이점을 가진다. 분리된 이소시아네이트 부분과 용매의 혼합물은 이후 용매 제거에 공급물 스트림으로서 되돌아오거나 또는 분리 증발 또는 분별 증류를 거쳐 이소시아네이트를 농축시킨다. 이후 이소시아네이트는 공급물로서 용매 제거로 재순환된다.

[0010] 이 방법의 단점은, 이소시아네이트 부분이 용매 제거에서 분리되어 중류에 의하여 용매를 추가 정제하는 것이 필수적이라는 사실이다. 아민 용액의 제조를 위한 용매가 이소시아네이트를 함유할 경우, 우레아가 아민 및 용매의 혼합시에 형성되는데, 이것은 고체이므로 첫째로 차단을 초래하고 두번째로 생성물 품질을 조악하게 한다.

[0011] 세계적인 규모의 플랜트, 즉 연간 160,000 메트릭 톤 이상의 이소시아네이트 용량을 갖는 플랜트에서의 공업적인 규모의 이소시아네이트 제조에서, 취급이 용이하지 않고 처분에 비용이 많이 드는 다량의 고비점 잔류물이 얻어진다. 잔류물은 대개 올리고머화, 중합 또는 바람직하지 않은 2차 및 후속 반응에 의하여 형성된 부산물을 포함한다. 따라서, 얻어지는 고 비점 물질의 양을 유의적으로 감소시키는 것으로, 중류 칼럼, 특히 반응 혼합물로부터 이소시아네이트를 분리하고 중류에 의하여 이소시아네이트를 정제하는 데 사용되는 중류 칼럼에서 열 응력 및 체류 시간을 최소화할 수 있다.

발명의 상세한 설명

[0012] 본 발명의 목적은, 얻어지는 중질 생성물의 양을 최소화하고 양질의 이소시아네이트를 얻는 조건하에 특히 대규모 플랜트에서 반응 혼합물로부터 이소시아네이트를 분리하고 중류에 의하여 이소시아네이트를 정제하는 방법을 제공하는 것이다.

[0013] 이러한 목적은, 특히 대규모 플랜트에서 반응 혼합물로부터 이소시아네이트를 분리하고 중류에 의하여 이소시아네이트를 정제하는 방법으로서, 소정 이소시아네이트의 순도를 동일하게 유지하면서 장치를 덜 사용하여 고 비점 물질의 형성을 감소시키는 방법에 의하여 달성되며, 이 방법은 이하에서 보다 상세히 기술될 것이다.

[0014] 따라서, 본 발명은 반응기에서 아민과 포스젠의 반응, 임의로 사용된 용매의 분리와 이어서 반응 혼합물로부터 이소시아네이트의 분리 및 이소시아네이트의 정제에 의한 이소시아네이트의 제조 방법을 제공하며, 상기 이소시아네이트의 분리 및 정제는 상부에서 1~950 mbar, 바람직하게는 5~50 mbar, 특히 바람직하게는 10~20 mbar의 압력을 가지며, 하부에서 90~250°C, 바람직하게는 120~170°C, 특히 바람직하게는 130~150°C의 온도를 갖는 칼럼에서 실시하며, 칼럼은 기체 및 액체의 역류 흐름으로 작동된다. 순수한 이소시아네이트 스트림은 칼럼의 축부 배출구에서 바람직하게는 액체 또는 기체 형태로 배출된다.

[0015] 칼럼의 하부에서 체류 시간이 6 시간 이하, 바람직하게는 4 시간 이하일 경우, 하부에서 배출되는 생성물을 기준으로 하여 특히 소량의 중질 생성물이 얻어진다.

[0016] 반응 혼합물은 칼럼의 하부로 공급되는 것이 유리하며, 칼럼에는 스트리핑 구간이 없는 순수한 농축 구간만을 마련하는 것이 바람직할 수 있다. 사용되는 내장은 중류 및 정류 칼럼의 공지된 내장이다. 특히 트레이 칼럼 또는 팩킹된 칼럼을 사용할 수 있다. 사용될 수 있는 트레이로는 예컨대 체 트레이, 벨브 트레이, 베블 캡 트레이 또는 이중 흐름 트레이가 있고, 사용될 수 있는 팩킹의 유형은 예컨대 모든 유형의 시트 메탈 팩킹, 직물 팩킹 또는 메쉬 팩킹이 있다. 규칙적 팩킹을 사용하는 것이 압력 강하가 낮으므로 특히 유리하다. 랜덤 팩킹 부재의 상은 덜 적당하지만 원칙적으로 배제되지 않는다. 사용될 수 있는 특정 유형의 팩킹으로는 예컨대 Sulzer BX, Sulzer CY, Sulzer Mellapak, Sulzer Mellapak Plus, Montz A3, Glitsch 4A, Kuhni Rombopak 등이 있다. 하부의 순환 증발기로서는, 원칙적으로는 모든 유형의 증발기를 사용할 수 있으나, 하강식 박막 증발기, 장관 증발기 또는 박막 증발기가 생성물에 응력을 가하지 않고 증발시킬 수 있으므로 특히 유리하다. 칼럼에 수직 분리벽을 마련하는 것이 유리하다. 에너지적인 이유에서 그리고 생성물 대한 응력을 회피하여 중질 생성물의 형성을 최소화하기 위하여, 일단계 또는 다단계 증발기를 본 발명에 따라 사용되는 칼럼의 상류로 설치하는 것이 유리 할 수 있다. 중간 증발도 또한 유리하다. 1차 증발의 경우, 액체 공급물은 증발기로 공급되고 이렇게 하여 부분

적으로 또는 전체적으로 증발된다. 증기 스트림 및 임의의 잔류 액체 스트림이 칼럼에 공급된다. 중간 증발의 경우, 액체는 칼럼의 트레이 또는 콜렉터로부터 적절히 배출되어 열교환기를 통과한다. 1차 증발 및 중간 증발 모드 하나 이상의 단계를 가질 수 있다. 상부 응축기는 외부 응축기일 수 있거나 또는 칼럼에 통합되어 있을 수 있다. 원통관 장치 및 플레이트 장치 둘다를 사용할 수 있다.

- [0017] 원칙적으로, 사용된 용매는 본 발명에 따라 사용된 칼럼에 공급되는 반응 혼합물에 여전히 존재할 수 있다. 그러나, 그 중 적어도 일부는 사전에 분리하는 것이 유리하다. 이것은 예컨대 상류 칼럼에서 또는 유사한 분리 장치에서 실시될 수 있다.
- [0018] 칼럼의 상부에서는, 염화수소, 포스겐, 용매, 염소화된 부산물 및 특히 질소 및 이산화탄소와 같은 불활성 물질이 얻어진다.
- [0019] 칼럼의 하부 출구에서 배출되는 중질 생성물은 고비점 올리고며 화합물 및 중합체 화합물, 일반적으로 우레아, 폴리우레아, 이소시아네이트, 우레트디온, 카르보디이미드를 포함하며 이소시아네이트는 완전히 분리되지 않았다.
- [0020] 칼럼으로부터 배출되는 하부 생성물이 여전히 이소시아네이트를 함유할 경우, 이것은 추가의 장치, 바람직하게는 칼럼에서, 1~500 mbar, 바람직하게는 5~25 mbar의 압력 및 100~225°C, 바람직하게는 110~140°C의 온도에서, 제1 칼럼으로의 공급물 스트림을 기준으로 하여 10 중량% 미만의 농도로 이소시아네이트를 고갈시킴으로써 잔류물로부터 이소시아네이트를 회수하는 것이 유리할 수 있다. 이 칼럼의 하부 배출물을 한번 더 워크업 처리하여 중질 생성물로부터 추가의 잔류 이소시아네이트를 회수한다. 이러한 방식으로 얻어지는 모든 이소시아네이트 분획은 이소시아네이트의 정제를 위한 제1 칼럼으로 피드백될 수 있다.
- [0021] 본 발명 방법은 툴일렌 디이소시아네이트(TDI), 메틸렌디(페닐 이소시아네이트)(MDI), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI) 및 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)의 워크업에 특히 유용하다. 다른 이소시아네이트도 원칙적으로 이렇게 정제될 수 있다.
- [0022] 이 방법은 특히 TDI의 제조에 매우 적당하다. TDI는 특히 취급이 매우 곤란하고 TDI 플랜트의 이용 가능성을 감소시킬 수 있는 중질 생성물을 형성하는 경향이 있다. 고형분의 생성은 본 발명에 따른 TDI 분리 칼럼을 작동시킴으로써 상당히 억제할 수 있다. 이러한 효과는 연간 160,000 메트릭 톤의 용량을 갖는 대규모 플랜트에서 특히 두드러진다.
- [0023] 본 발명은 하기 실시예에 의하여 예시된다.

실시예

- [0024] 용매가 분리 제거되어 있고 포스겐 및 툴일렌디아민(TDA)으로부터의 툴일렌 디이소시아네이트(TDI)의 합성으로부터 얻어지는 반응 생성물을 직경 50 mm의 중류 칼럼의 하부에 공급하였다. 칼럼을 12 구간의 메쉬 팩킹(Kuhni Rombopak 9M, 구간의 길이 = 630 mm)으로 팩킹하였다. 하부의 온도는 145°C이고, 상부의 압력은 15 mbar abs였다. 증발기로서는 박막 증발기를 사용하였다. 공급률(1.14 kg/h)의 조성은 고비점 TDI 동족체를 비롯한 TDI 1.1 kg/h(96.5 중량%), 0.02 kg/h(1.8 중량%)의 우레트디온 및 0.02 kg/h(1.8 중량%)의 염소화된 부산물과 소량의 저 비점 물질, 예컨대 염화수소, 포스겐 등으로 이루어졌다. 칼럼의 측부 배출구에서는, 1.0 kg/h(99.9 중량%)의 TDI와 더불어 소량(0.001 kg/h, 0.1 중량%)의 염소화된 부산물이 배출되었다. 칼럼의 상부에서는, 상부 응축기, 즉 13개의 관을 구비한 원통관 장치의 하류로, 0.018 kg/h의 저 비점 물질, 주로 염화수소 및 포스겐이 기체 형태로 배출되어 알칼리성 스크러브를 통과하여 폐기되었다. 열 교환기에서 얻어지는 증기의 응축물은 회송물로서 칼럼 상부로 회송하였다. 0.12 kg/h의 찌꺼기를 칼럼의 하부에서 배출시키고 5 mbar 및 115°C에서 실시되는 단일 단계 증발에 통과시켰다. 0.06 kg/h의 TDI를 증기 형태로 배출시키고 응축시킨 다음 제1 칼럼의 측부 배출구에서 얻어지는 다른 TDI와 합하였다. 잔류하는 타르와 같은 잔류물을 소각하였다.