



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 271 820 A3

4(51) C 07 C 119/048
C 07 C 118/02
B 01 D 3/34

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 07 C / 311 578 4 (22) 29.12.87 (45) 20.09.89

(71) VEB Synthesewerk Schwarzheide, Schwarzheide, 7817, DD
(72) Schoner, Ulrich, Dipl.-Chem.; Albert, Matthias, Dipl.-Chem.; Magnus, Bernd; Mann, Gudrun, Dipl.-Chem.; von Malotki, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Hammer, Christel; Rösler, Roland; Starosta, Dieter; Meyer, Kurt; Bösel, Hilmar; Rademann, Reiner; Scharr, Volker; Hendel, Harald; Werner, Joachim, Dipl.-Chem.; Kaul, Dieter, Dipl.-Ing.; Jordan, Manfred, DD

(54) Verfahren zur Reinigung aromatischer Roh-Isocyanate

(55) aromatische Isocyanate, thermische Behandlung, Reinigungsverfahren, Diisocyanate, Polyurethansystem, Kohlendioxid, Strippen, partielle Kondensation, Phosgenbehandlung, Blasenbettkolonne

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung aromatischer Isocyanate, wie Polymethylen-polyphenyl-polyisocyanate und Toluylendiisocyanate von Verunreinigungen, die ihre Qualität negativ beeinflussen. Die dabei gewonnenen aromatischen Isocyanate hohen Reinheitsgrades werden zur Herstellung hochreiner Diisocyanate sowie zur Herstellung von Polyurethansystemen mit verbesserten Verarbeitungs- und Produkteigenschaften verwendet. Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren wird aromatisches Isocyanat bei einer Temperatur von 200 bis 240°C einer thermischen Behandlung ausgesetzt, wobei die Steuerung des Verfahrens durch die CO₂-Menge, die einem Umsatz des Einsatzisocyanates von 0,1 bis 10 Ma.-% äquivalent ist, erfolgt. Dadurch ist es möglich, eine ökonomische, umweltfreundliche, effektive Reinigung der Roh-Isocyanate von insbesondere schwer spaltbaren Verunreinigungen zu erreichen.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Reinigung aromatischer Roh-Isocyanate aus der MDI- bzw. TDI-Reihe von schwer spaltbaren Chlorverbindungen durch thermische Behandlung bei Temperaturen von 200 bis 240°C und Strippen, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung mit Hilfe der bei diesem Prozeß gebildeten CO₂-Menge reguliert wird, wobei CO₂-Werte einzuhalten sind, die einem Umsatz an Einsatz-Isocyanat von 0,1 bis 10 Ma.-% entsprechen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem aromatischen Isocyanat und/oder dem Strippgas während der thermischen Behandlung zusätzlich Phosgen zugegeben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung in einer mit Einbauten versehenen Blasenbettkolonne ausgeführt wird und das Blasenbett mit einem gegenüber Isocyanaten inertem Medium erzeugt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Stripppmedium vorgewärmt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Abgasstrom nach dem Strippen bei einer Temperatur $\geq 100^\circ\text{C}$ partiell kondensiert wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung aromatischer Isocyanate, wie Polymethylen-polyphenyl-polyisocyanate und Toluylendiisocyanate, von Verunreinigungen, die ihre Qualität negativ beeinflussen.

Die dabei gewonnenen aromatischen Isocyanate hohen Reinheitsgrades werden zur Herstellung hochreiner Diisocyanate sowie zur Herstellung von Polyurethansystemen mit verbesserten Vorarbeitungs- und Produkteigenschaften verwendet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Aromatische Isocyanate enthalten in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren charakteristische Verunreinigungen, die sowohl die Herstellung hochreiner Diisocyanate als auch die hochwertiger Polyurethansysteme negativ beeinflussen.

Diese aromatischen Isocyanate werden nach bekannten Verfahren durch die Phosgenierung von Anilin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten hergestellt. Sie enthalten neben Lösungsmittelresten und Monoisocyanaten hauptsächlich Verunreinigungen an hydrolysierbaren Chlorverbindungen. Zu hydrolysierbaren Chlorverbindungen zählt man verschiedene chemische Spezies, deren Chloratome unter konkreten Bedingungen hydrolysieren. Dazu gehören auch spezielle kern- bzw. seitenkettenchlorierte Produkte.

Chlorverbindungen sind bei den herkömmlichen Prozeßbedingungen der Phosgenierung relativ stabil und verbleiben deshalb im Roh-Isocyanat wie auch Lösungsmittelreste, Monoisocyanate und andere Nebenprodukte. Auf Grund ihres negativen Einflusses sowohl auf die Qualität der Roh-Isocyanate als auch auf die Qualität der daraus hergestellten Diisocyanate hat es nicht an Versuchen gefehlt, den Gehalt an diesen Verunreinigungen zu senken. In den USP 3.925.437, USP 3.793.362, DE-OS 2.316.028 und GBP 1.347.647 werden Reinigungsverfahren durch Behandlung mit Zusätzen beschrieben.

Diese Zusätze wirken als Blockierungsmittel zum Beispiel für HCl oder katalysieren die thermische Spaltung einiger Chlorverbindungen. Die Reaktionsprodukte bzw. nicht umgesetzte Zusätze verbleiben im Roh-Isocyanat und beeinflussen die Herstellung von Diisocyanaten sowie die Eigenschaften und die Lagerstabilität der Roh-Isocyanate negativ. Die beschriebenen Zusätze wirken katalytisch auf die Isocyanatderivatisierung und vermindern somit die Ausbeuten.

Reine Temperaturbehandlungen, wie in USP 4.465.638, USP 3.274.225 und GBP 1.015.977 beschrieben, verbessern das Sedimentationsverhalten der Isocyanate, senken jedoch nur unwesentlich den Gehalt an Verunreinigungen.

Thermische Behandlungen von Isocyanatlösungen enthalten die DD-PS 118.105 und GBP 1.114.690, wobei als Stripppmedium Lösungsmitteldämpfe eingesetzt werden, um das Austreiben von Verunreinigungen zu verbessern. Die bei diesen Verfahren angewendeten Temperaturen sind für eine Spaltreaktion entweder unzureichend bzw. wirken die notwendigen Drücke dieser entgegen. Diese Verfahrensweise gestattet praktisch nur die Entfernung der physikalisch gebundenen Chlorverbindungen. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß abgetriebene Verunreinigungen im kondensierten Lösungsmittel verbleiben und in einer zusätzlichen Verfahrensstufe entfernt werden müssen.

Verfahren nach USP 3.857.871, GBP 1.362.708 und GBP 1.080.717 verwenden Inertgas als Stripppmedium, wobei die thermische Behandlung im Temperaturbereich von 180 bis 220°C erfolgt. Zur Vermeidung einer signifikanten Erhöhung der Viskosität der behandelten Isocyanate wird jedoch eine thermische Belastung gewählt, die nur den Abbau leichtspaltbarer Chlorverbindungen, wie Carbamoylchloride, ermöglicht. Diesen Sachverhalt belegen die in diesen Schriften angeführten Ausführungsbeispiele, da die Senkung des Gehaltes an hydrolysierbaren Chlorverbindungen nur in der Größenordnung der der Acidität liegt.

Weitere Nachteile der Verfahren des Standes der Technik sind:

1. Fehlende kontinuierliche Kontrolle der Ergebnisse der Behandlung während der thermischen Belastung
2. Die Beladung des Strippgases mit Isocyanaten entsprechend der gewählten Druck-, Temperatur- und Mengenparameter führt neben einer starken Umweltbelastung zu prozentualen Verlusten an eingesetztem Isocyanat.
3. Örtliche Abkühlung durch kaltes Strippgas
4. Hoher Verbrauch an Strippgas

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein ökonomisches, umweltfreundliches Verfahren zur effektiven Reinigung der Roh-Isocyanate von insbesondere schwer spaltbaren Verunreinigungen in einer Größenordnung, die signifikante Auswirkungen auf die Herstellung von Di- und Polyisocyanaten hohen Reinheitsgrades besitzt, wobei die Verluste an Isocyanaten minimiert werden sollen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt zur Erreichung des Zieles die Aufgabe zugrunde, Verfahrensbedingungen zu realisieren, die einerseits eine möglichst vollständige Spaltung hydrolysierbarer Chlorverbindungen und das Entfernen der Spalt- und Nebenprodukte sowie anderer Verunreinigungen aus dem Roh-Isocyanat ohne Produktschädigung gestatten und andererseits Beeinträchtigungen vorgelagerter Verfahrensstufen minimieren, um bei Vermeidung einer Viskositätssteigerung des Einsatzproduktes einen hohen Reinheitsgrad der Isocyanate zu gewährleisten.

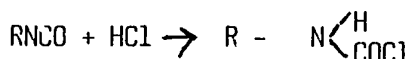
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das aromatische Isocyanat während der thermischen Behandlung bei einer Temperatur von 200 bis 240°C und Strippen mit Phosgen behandelt wird und der Isocyanathaltige Abgasstrom bei einer Temperatur $\geq 100^\circ\text{C}$ partiell kondensiert wird.

Überraschend dabei erwies sich, daß eine unerwünschte Nebenreaktion, die Carbodiimidbildung: $2\text{RNCO} \rightarrow \text{RN}=\text{C}=\text{NR} + \text{CO}_2\uparrow$ unter nahezu identischen Bedingungen wie die Spaltung hydrolysierbarer Chlorverbindungen verläuft. Weiter wurde gefunden, daß ein unerwarteter kausaler Zusammenhang zwischen der Konzentration bestimmter abzubauen chlorhaltiger Verbindungen wie substituierter Carbamoylchloride und der Bildungsrate an Carbodiimiden besteht und andererseits die gebildeten Carbodiimide als Reagenz für den Abbau dieser allein thermisch schwer abbaubaren Chlorverbindungen wirken. Dabei wird ein effektiver Reinigungseffekt nur bei einer definierten Carbodiimidmenge erzielt. Unterhalb dieser Konzentration ist der Reinigungseffekt unbedeutend, oberhalb kommt es zu einem unerwünschten Viskositätsanstieg im Isocyanat. Bei erhöhten Temperaturen (über 220°C) finden ohne die erfindungsgemäße Regulierung der Carbodiimidbildung unerwünschte Nebenreaktionen statt, die die Produkte schädigen.

Das bei der Carbodiimidbildung in stöchiometrischer Menge entstehende Kohlendioxid ist eine kontinuierlich meßbare Prozeßgröße, unterstützt den Stripp-Prozeß und ist ein Maß für die Erhöhung der Viskosität durch Carbodiimid bzw. Uretoniminbildung. Die CO_2 -Bildung kann dadurch als eine Prozeßgröße fungieren, nach der die Steuerung des Verfahrens erfolgt. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden aromatische Isocyanate, wie zum Beispiel Roh-MDI oder Roh-TDI, in einer geeigneten Apparatur einer solchen thermischen Belastung bei einer Temperatur von 200 bis 240°C unterworfen, daß sich eine CO_2 -Menge bildet, die einem Umsatz des Einsatzisocyanates von 0,1 bis 10 Ma.-% äquivalent ist.

Die Behandlung mit Phosgen während der thermischen Belastung unterdrückt zum Beispiel die Bildung substituierter Harnstoffe aus Aminen, die zum Beispiel bei der thermischen Spaltung von Aminsäuren entstehen.

Die partielle Kondensation des Abgasstromes nach dem Strippen gestattet die Rückgewinnung des Einsatzisocyanates durch Unterdrückung der Reaktion:



und der Kondensation unerwünschter Produkte. Im Gegensatz zum Stand der Technik, der eine möglichst vollständige Phosgenentfernung aus dem Einsatzisocyanat anstrebt und damit praktisch die Anwesenheit von Phosgen bei der thermischen Belastung ausschließt, besteht eine Besonderheit dieses Verfahrens in der Phosgenbehandlung während der thermischen Belastung. Diese wird dadurch realisiert, daß die Bedingungen in den vorgeschalteten Prozeßstufen so gewählt werden, daß das Isocyanat noch Phosgen in freier oder verkapselter Form enthält bzw. das Phosgen während des Behandlungsprozesses in geeigneter Form zugesetzt wird. Die Behandlung bei Anwesenheit von Phosgen ermöglicht einen verbesserten Abbau der chlorhaltigen Verbindungen, ohne daß die Viskosität unerwünscht ansteigt. Gleichzeitig mit der thermischen Belastung und Phosgenbehandlung oder in einer getrennten Verfahrensstufe werden die gebildeten Spalt- und Nebenprodukte, andere Verunreinigungen sowie nicht umgesetztes Phosgen mittels Stripppgas ausgetrieben.

Als Stripppgas können alle gegenüber Isocyanaten inerte Stoffe, die bei den Behandlungsbedingungen gasförmig sind, eingesetzt werden. Bevorzugt kommt dabei Stickstoff zum Einsatz. Zur effektiveren Gestaltung des Verfahrens kann das Stripppgas vorgewärmt werden.

Geeignete Apparaturen zur Durchführungen des Verfahrens sind im Falle einer gleichzeitigen Prozeßführung von thermischer Belastung, Phosgenbehandlung und Strippen zum Beispiel begaste Rührkessel, Berieselungskolonnen und Blasenbettkolonnen.

Besonders effektiv kann das Verfahren in einer Blasenbettkolonne ausgeführt werden. Zur Stabilisierung des Blasenbettes und zur Gewährleistung eines intensiven Stoffaustausches ist die Blasenbettkolonne mit speziellen Einbauten versehen.

Die Steuerung der Verweilzeit erfolgt über den inneren Kreislauf der Kolonne, der durch die Kolonnengröße und die Einspeisemenge bestimmt wird. Bei getrennter Prozeßführung können für den Spalt- und Behandlungsprozeß auch Strömungsreaktoren verwendet werden.

Nach der Reinigung wird das heiße Isocyanat schnell auf eine Temperatur von 35 bis 45°C abgekühlt, um einer Sedimentation vorzubeugen.

Das mit Isocyanat, Spalt- und Nebenprodukten, Phosgen sowie anderen Verunreinigungen beladene Stripppgas wird einer partiellen Kondensation bei einer Temperatur $\geq 100^\circ\text{C}$ unterworfen. Das dabei erhaltene von Verunreinigungen praktisch freie Isocyanat kann in den eigentlichen Verarbeitungsprozeß ohne dessen Beeinträchtigung zurückgeführt werden. Der verbleibende Abgasstrom kann weiter kondensiert werden und/oder mit den bei der Isocyanatherstellung üblichen Verfahren gereinigt werden.

Die erfindungsgemäß behandelten Isocyanate werden für die Herstellung von Diisocyanaten und/oder direkt oder nach Destillations- und/oder Mischprozessen als hochwertige Isocyanatkomponenten für Polyurethansysteme eingesetzt. Bevorzugt eignet sich das Reinigungsverfahren für aromatische Isocyanate, wie Polymethylen-poly-phenyl-polyisocyanate und Toluylendiisocyanate.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

1,5 kg eines nach üblichen Verfahren hergestellten rohen Polyisocyanates der Diphenylmethanreihe wurden nach der Abtrennung des Lösungsmittels in einen beheizbaren Rührreaktor gefüllt. Das Produkt wurde schnell auf 210°C erwärmt und bei dieser Temperatur 12 min behandelt. Während des Aufheizens begann das Einleiten von Stickstoff, dem 5 Vol.-% COCl_2 zugesetzt wurden. Der beladene Stickstoff wurde vor dem Einleiten auf 210°C erwärmt und während des Aufheizens sowie 10 min bei Solltemperatur des Polyisocyanates eingetragen. Die letzten 2 min bei Solltemperatur und während des Abkühlens auf 45°C wurde reiner Stickstoff eingeleitet. Temperatur und Verweilzeit wurden so gewählt, daß etwa 2 Gew.-% Isocyanat umgesetzt wurden und sich dabei etwa 2,1 g CO_2 bildeten.

Der Inertgasstrom wurde bei 100°C partiell kondensiert. Das abgeschiedene, praktisch reine Isocyanat wurde dem Zielprodukt zugesetzt, und der Abgasstrom ließ sich im Natronlaugewaschturm entsorgen.

Nach der Behandlung wies das Polyisocyanat folgende gegenüber dem Ausgangsprodukt verbesserte Analysenwerte auf:

	vor der Behandlung	nach der Behandlung
Viskosität (mPas) bei 25°C	218	216
HyCl (%)	0,40	0,28
Acidität (%)	0,07	0,023

Ausführungsbeispiel 2

20 t rohes Polyisocyanat, das durch Veränderungen im Bereich der Phosgenierung und der Lösungsmittelabtrennung noch 0,15 Gew.-% gebundenes COCl_2 in Form von substituiertem Chloroformamidin ($\text{R}-\text{NCOCl}-\text{CCl}=\text{N}-\text{R}'$) enthält, wurden mit einer Zulaufgeschwindigkeit von 500 kg/h in einen Wärmeaustauscher gepumpt. Zu diesem Doppelmantelrohr erfolgte die schnelle Aufheizung auf 225°C, und das freiwerdende Phosgen reagierte mit unumgesetzten Aminhydrochloriden, Harnstoff usw. Anschließend gelangte das Produkt in eine Blasenbettkolonne und wurde durch die Zugabe von 3900 l/h auf 225°C vorgeheizten Stickstoff von leichtflüchtigen Spaltprodukten gereinigt.

Bedingt durch die Größe der Blasenbettkolonne und die Auswahl der Zulaufgeschwindigkeit ergab sich eine mittlere Verweilzeit für das Produkt von 9,5 min bei 225°C in der Kolonne. Die Reaktion wurde überwacht durch die Messung des CO_2 -Anteils im Abgas, der im beschriebenen Beispiel 47 g/h betrug. Der im Abgas mitgeführte Anteil an MDI wurde durch partielle Kondensation bei 145°C abgetrennt und in den Vorratstank zurückgeführt.

Nach der Behandlung wurden folgende wesentliche Produktparameter gemessen:

	vor der Behandlung	nach der Behandlung
Viskosität (mPas) bei 25°C	188	179
HyCl (%)	0,440	0,240
Acidität (%)	0,083	0,018

Ausführungsbeispiel 3

Rohes Polyisocyanat der Diphenylmethanreihe, das nach der Abtrennung des Lösungsmittels noch 0,2 Gew.-% phosgenabspaltende Verbindungen enthält, wurde in einer Blasenbettkolonne bei 200 bis 240°C thermisch behandelt. Dazu wurde das Polyisocyanat mit einer Geschwindigkeit von 450 kg/h in einem Vorwärmer auf 200 bis 240°C erhitzt und der Kolonne zugeführt. Das Blasenbett wurde erzeugt durch die Einspeisung von 8 m³/h auf 220°C erwärmten Stickstoff. In der Kolonne stellte sich ein innerer Kreislauf des Polyisocyanats bei intensivem Kontakt mit dem Stickstoff von durchschnittlich 10 min ein. Die gemessene durchschnittliche CO_2 -Abspaltung von 62 g/h bei 220°C entsprach einem Umsatz von etwa 0,16 Gew.-% MDI. Der beladene Inertgasstrom wurde partiell kondensiert, wobei in der ersten Stufe bei 150°C das ausgetragene MDI/Polyisocyanat kondensiert und an den Anfang des Prozesses zurückgeführt wurde. Das behandelte Polyisocyanat wurde in einem Kühlkreislauf schnell auf 42°C abgekühlt.

Analysenparameter:

	vor der Behandlung	nach der Behandlung		
Viskosität (mPas) bei 25°C	250	245	250	271
HyCl (%)	0,46	0,29	0,21	0,19
Acidität (%)	0,070	0,017	0,015	0,014
Behandlungstemperatur (°C)		200	220	240
abspaltende CO_2 -Menge (g/h)	—	37	62	172

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Für den vergleichenden Versuch wurde das gleiche Produkt wie im Beispiel 3 verwendet. Als Reaktor kam ein 1 m³-Rührreaktor mit Überlauf bei 600 kg zur Anwendung. Die Produktzufuhr von 3600 kg/h erfolgte über einen Vorwärmer, der die Einlauftemperatur von 220°C ermöglichte. Die Stickstoffzufuhr erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 3. Die partielle Kondensation des beladenen Gases und die Kühlung des ablaufenden Polyisocyanates erfolgten so wie im Beispiel 3 beschrieben. Für die abgetriebene CO₂-Menge wurde ein durchschnittlicher Wert von 0,15 Gew.-% gemessen.

Analysenparameter:

	vor der Behandlung	nach der Behandlung
Viskosität (mPas) bei 25 °C	250	255
HyCl (%)	0,46	0,29
Acidität (%)	0,07	0,034