



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114423736 B

(45) 授权公告日 2025. 02. 18

(21) 申请号 202080068609.6

(22) 申请日 2020.09.23

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114423736 A

(43) 申请公布日 2022.04.29

(30) 优先权数据
19200482.8 2019.09.30 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.03.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2020/076505 2020.09.23

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/063760 DE 2021.04.08

(73) 专利权人 科思创德国股份有限公司
地址 德国勒沃库森

(72) 发明人 M·默克尔 M·埃里格
M·科比尔卡 P·列纳
T·洛登肯珀 M·席夫豪尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
专利代理师 章敏 李唐

(51) Int.Cl.
C07C 263/20 (2006.01)
C07C 265/14 (2006.01)
B01D 3/10 (2006.01)

(56) 对比文件
DE 2242626 A1, 1974.03.14

审查员 李占成

权利要求书3页 说明书12页

(54) 发明名称

异氰酸酯的蒸馏方法

(57) 摘要

本发明涉及在蒸馏装置中在真空下蒸馏提纯通过相应胺的光气化获得的粗制异氰酸酯以获得相应异氰酸酯的方法,其特征在于至少一个液环压缩机用于生成蒸馏装置中的真空,特定工作液用于所述至少一个液环压缩机,所述至少一个液环压缩机的吸入侧上的压力p为10至200毫巴(绝对),所述至少一个液环压缩机的工作温度为-17°C至+15°C,且在所述至少一个液环压缩机的出口处的工作液具有小于35000 ppm的AC值,涉及至少一个液环压缩机用于生成粗制异氰酸酯的蒸馏装置中的真空的相应用途,和涉及运行液环压缩机以便为通过相应胺的光气化获得的异氰酸酯在蒸馏装置中的蒸馏提纯提供真空以获得相应异氰酸酯的相应方法。

1. 在蒸馏装置中在真空下蒸馏提纯通过相应胺的光气化获得的粗制异氰酸酯以获得相应异氰酸酯的方法,其特征在于

- 至少一个液环压缩机用于生成蒸馏装置中的真空,
- 选自氯苯、二氯苯、二甲苯、1-氯-2,4-二甲基苯、氯甲苯及其混合物的工作液用于所述至少一个液环压缩机,
- 所述至少一个液环压缩机的吸入侧上的压力 p 为10至200毫巴绝对压力,
- 所述至少一个液环压缩机的工作温度为 -17°C 至 15°C 和
- 在所述至少一个液环压缩机的出口处的工作液具有小于35000ppm的AC值,其中AC值的测定对于 $<100\text{ppm}$ 的AC值根据ASTM D 5629进行,对于 $>100\text{ppm}$ 的AC值根据ASTM D 6099进行,

其中在所述至少一个液环压缩机的出口处的工作液中,光气含量 $c(\text{COCl}_2)$ 为0.001重量%至4.5重量%,且氯化氢含量 $c(\text{HCl})$ 为 ≤ 1.6 重量%。

2. 如权利要求1中所述的方法,其特征在于在所述至少一个液环压缩机的出口处的工作液中,光气含量 $c(\text{COCl}_2)$ 为0.005重量%至2重量%,且氯化氢含量 $c(\text{HCl})$ 为 ≤ 1 重量%。

3. 如权利要求1中所述的方法,其特征在于在所述至少一个液环压缩机的出口处的工作液中,光气含量 $c(\text{COCl}_2)$ 为0.01重量%至1重量%,且氯化氢含量 $c(\text{HCl})$ 为 ≤ 0.5 重量%。

4. 如权利要求1中所述的方法,其特征在于在所述至少一个液环压缩机的出口处的工作液中,光气含量 $c(\text{COCl}_2)$ 为0.05%至0.5重量%,且氯化氢含量 $c(\text{HCl})$ 为 ≤ 0.2 重量%。

5. 如权利要求1中所述的方法,其特征在于从所述至少一个液环压缩机中连续取出至少一部分工作液,冷却到比所述至少一个液环压缩机的工作温度低最多 20°C 的温度,然后连续再供应到所述至少一个液环压缩机。

6. 如权利要求5中所述的方法,其特征在于从所述至少一个液环压缩机中连续取出至少一部分工作液,冷却到比所述至少一个液环压缩机的工作温度低最多 10°C 的温度,然后连续再供应到所述至少一个液环压缩机。

7. 如权利要求1中所述的方法,其特征在于所述粗制异氰酸酯来源于气相光气化或液相光气化。

8. 如权利要求1中所述的方法,其特征在于所述至少一个液环压缩机中的工作液至少部分替换成具有 $\leq 1000\text{ppm}$ 的光气含量的工作液。

9. 如权利要求8中所述的方法,其特征在于所述至少一个液环压缩机中的工作液至少部分替换成具有 $\leq 20\text{ppm}$ 的光气含量的工作液。

10. 如权利要求1中所述的方法,其特征在于所述异氰酸酯选自单异氰酸酯,二异氰酸酯,三异氰酸酯,及其混合物。

11. 如权利要求10中所述的方法,其特征在于所述异氰酸酯选自己二异氰酸酯(HDI)、戊二异氰酸酯(PDI)、1,4-丁烷二异氰酸酯、1,8-辛烷二异氰酸酯、1,9-壬烷二异氰酸酯、2-甲基戊二异氰酸酯、2,2-二甲基戊二异氰酸酯、新戊烷二异氰酸酯、2,2,4-三甲基己二异氰酸酯和2,4,4-三甲基己二异氰酸酯、异氰酸3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基酯(IPDI)、2,4'-和4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(H_{12} MDI)、4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二甲基二环己基甲烷、2,4-和2,6-二异氰酸根合甲基环己烷(H_6 TDI)、1,3-环己烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-二异氰酸根合-2-甲基环己烷、1,3-二异氰酸根合-4-甲基-环

己烷、1,4-二异氰酸根合-3,3,5-三甲基环己烷、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷(H₆XDI)、1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷、双(异氰酸根合甲基)双环[2.2.1]庚烷(NBDI)的异构体、苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)、1,3-双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)苯(间-TMXDI)、1,4-双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)苯(对-TMXDI)、单体二苯甲烷二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯或1,4-苯二异氰酸酯,及其混合物。

12. 如权利要求10中所述的方法,其特征在于所述异氰酸酯选自1,3-苯二亚甲基二异氰酸酯(间-XDI)、1,4-苯二亚甲基二异氰酸酯(对-XDI)及其混合物。

13. 如权利要求1中所述的方法,其特征在于生成10至150毫巴绝对压力的压力p。

14. 如权利要求1中所述的方法,其特征在于生成10至120毫巴绝对压力的压力p。

15. 至少一个液环压缩机用于生成粗制异氰酸酯的蒸馏装置中的真空的用途,所述粗制异氰酸酯通过相应胺的光气化制成,其特征在于

-选自氯苯、二氯苯、二甲苯、1-氯-2,4-二甲基苯、氯甲苯及其混合物的工作液用于所述至少一个液环压缩机,

-所述至少一个液环压缩机的吸入侧上的压力p为10至200毫巴绝对压力,

-所述至少一个液环压缩机的工作温度为-17°C至+15°C和

-在所述至少一个液环压缩机的出口处的工作液具有小于35000ppm的AC值,其中AC值的测定对于<100ppm的AC值根据ASTM D 5629进行,对于>100ppm的AC值根据ASTM D 6099进行,

其中在液环压缩机的出口处的工作液中,光气含量c(COCl₂)为0.001重量%至4.5重量%,且氯化氢含量c(HCl)小于1.6重量%。

16. 如权利要求15中所述的用途,其特征在于生成10至150毫巴绝对压力的压力p。

17. 如权利要求15中所述的用途,其特征在于生成10至120毫巴绝对压力的压力p。

18. 运行液环压缩机以便为通过相应胺的光气化获得的异氰酸酯在蒸馏装置中的蒸馏提纯提供真空以获得相应异氰酸酯的方法,其特征在于

-选自氯苯、二氯苯、二甲苯、1-氯-2,4-二甲基苯、氯甲苯及其混合物的工作液用于所述至少一个液环压缩机,

-所述至少一个液环压缩机的吸入侧上的压力p为10至200毫巴绝对压力,

-所述至少一个液环压缩机的工作温度为-17°C至+15°C和

-在所述至少一个液环压缩机的出口处的工作液具有小于35000ppm的AC值,其中AC值的测定对于<100ppm的AC值根据ASTM D 5629进行,对于>100ppm的AC值根据ASTM D 6099进行,

其中在液环压缩机的出口处的工作液中,光气含量c(COCl₂)为0.001重量%至4.5重量%,且氯化氢含量c(HCl)小于1.6重量%。

19. 如权利要求18中所述的方法,其特征在于所述异氰酸酯选自单异氰酸酯,二异氰酸酯,三异氰酸酯,及其混合物。

20. 如权利要求19中所述的方法,其特征在于所述异氰酸酯选自己二异氰酸酯(HDI)、戊二异氰酸酯(PDI)、1,4-丁烷二异氰酸酯、1,8-辛烷二异氰酸酯、1,9-壬烷二异氰酸酯、2-甲基戊二异氰酸酯、2,2-二甲基戊二异氰酸酯、新戊烷二异氰酸酯、2,2,4-三甲基二异氰酸酯和2,4,4-三甲基己二异氰酸酯、异氰酸3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基酯

(IPDI)、2,4'-和4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(H_{12} MDI)、4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二甲基二环己基甲烷、2,4-和2,6-二异氰酸根合甲基环己烷(H_6 TDI)、1,3-环己烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-二异氰酸根合-2-甲基环己烷、1,3-二异氰酸根合-4-甲基-环己烷、1,4-二异氰酸根合-3,3,5-三甲基环己烷、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷(H_6 XDI)、1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷、双(异氰酸根合甲基)双环[2.2.1]庚烷(NBDI)的异构体、苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)、1,3-双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)苯(间-TMXDI)、1,4-双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)苯(对-TMXDI)、单体二苯甲烷二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯或1,4-苯二异氰酸酯,及其混合物。

21. 如权利要求19中所述的方法,其特征在于所述异氰酸酯选自1,3-苯二亚甲基二异氰酸酯(间-XDI)、1,4-苯二亚甲基二异氰酸酯(对-XDI)及其混合物。

异氰酸酯的蒸馏方法

[0001] 本发明涉及在蒸馏装置中在真空下蒸馏提纯通过相应胺的光气化获得的粗制异氰酸酯以获得相应异氰酸酯的方法,其特征在于至少一个液环压缩机用于生成蒸馏装置中的真空,特定工作液用于所述至少一个液环压缩机,所述至少一个液环压缩机的吸入侧上的压力 p 为10至200毫巴(绝对),所述至少一个液环压缩机的工作温度为 -17°C 至 $+15^{\circ}\text{C}$,且在所述至少一个液环压缩机的出口处的工作液具有小于35000 ppm的AC值,涉及至少一个液环压缩机用于生成粗制异氰酸酯的蒸馏装置中的真空的相应用途,和涉及运行液环压缩机以便为通过相应胺的光气化获得的异氰酸酯在蒸馏装置中的蒸馏提纯提供真空以获得相应异氰酸酯的相应方法。

[0002] 根据本发明,术语“异氰酸酯”被理解为是指通过相应胺的光气化获得的具有至少一个异氰酸酯基团的有机化合物。

[0003] 在现有技术中描述了用于分离和提纯来自光气化反应的异氰酸酯的各种方法。在最常用的方法中,首先将来自光气化的粗制溶液脱除过量光气。然后在所谓的溶剂分离中蒸馏除去溶剂,通常氯苯或二氯苯,由此获得的粗制异氰酸酯然后再蒸馏提纯,通常在中多级中蒸馏提纯。许多工业上重要的异氰酸酯在此蒸发并在塔顶作为蒸气料流或在冷凝后作为液体侧流从提纯蒸馏(Reindistillation)塔中取出。

[0004] 在每种情况下通过相应胺的光气化获得的各种异氰酸酯的提纯蒸馏例如描述在US 3,549,504中。其中,在惰性气体存在下和在5至200 mmHg,优选20至150 mmHg的塔顶压力下进行蒸馏,以使塔底温度可保持尽可能低以避免分解反应。实施例提到30 mmHg的塔顶压力在每种情况下用于蒸馏苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)和甲苯三异氰酸酯、20 mmHg的塔顶压力用于二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、50 mmHg的塔顶压力用于己二异氰酸酯(HDI)和40 mmHg的塔顶压力用于甲苯二异氰酸酯(TDI)。

[0005] W02017/076551 A1描述了适用于蒸馏异氰酸酯,如TDI、MDI、HDI、戊二异氰酸酯(PDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、XDI或二环己基甲烷二异氰酸酯(H_{12} MDI)的隔壁塔,其中在每种情况下作为侧流取出所需异氰酸酯,同时在塔顶获得低沸点组分。作为实施例描述了在70毫巴的塔顶压力下蒸馏粗制TDI混合物。

[0006] 用于提纯异氰酸酯的方法的进一步描述可见于DE 10260092 A1。这描述了在制备异氰酸酯后首先分离出氯化氢、光气和溶剂以获得粗制异氰酸酯料流。其仍含有沸点低于异氰酸酯的组分、沸点高于异氰酸酯的组分和无法蒸发的残留物。对粗制异氰酸酯施以在真空下在1至120毫巴(绝对)下的粗馏和随后施以在至少一个塔中在1至80毫巴(绝对)下的精馏。在0.1至40毫巴(绝对)的压力下以蒸气形式从粗馏中获得的残留物中回收另外的异氰酸酯并同样供应到精馏。作为实施例描述了TDI的蒸馏,其中塔具有18毫巴(绝对)的塔顶压力。

[0007] DE 2242626 A1描述了蒸发浓缩含光气的溶液的方法,其中在真空下将有机溶剂从具有更高沸点的含氮或氧的化合物,例如异氰酸酯中分离出来。用液环泵生成真空,所述液环泵使用含光气的溶剂作为工作液。在所述方法中,在蒸发器中将溶剂从异氰酸酯中分离出来,其中在蒸发器的底部作为浓缩物获得异氰酸酯。这因此是作为一开始提到的来自

胺的光气化的粗产物的后处理的一部分的溶剂分离。所提到的用于运行蒸发器的压力范围是5至2000托,优选50至500托,且实施例提到160托的压力。要指出,有可能使工作液的子料流循环泵送经过热交换器以输出由驱动装置和光气的吸收形成的热。还要指出,光气积聚在工作液中并可降低泵的效率,因此必须连续更换。光气吸收在工作介质中同时被描述为该方法的一个优点,因为由此方式从排气中脱除光气。该文献还指出有可能在最终蒸馏中,即在一开始提到的异氰酸酯浓缩物的蒸馏中使用所述方法,因为在这种蒸馏中可裂解出和释放仍结合的光气。

[0008] 但是,在实践中,在通过胺的光气化制成的异氰酸酯的提纯蒸馏中使用液环压缩机时令人惊讶地始终一再导致不同程度显著的空化,这表现为噪声的形式直到对压缩机造成的机械损伤。降低工作温度可对抗该问题,但一方面只能在相当大的装置成本和能量成本下实现,另一方面最迟受到各自工作液的固化温度限制。在如下的异氰酸酯的情况下尤其出现空化问题,该异氰酸酯具有较低稳定性,因此必须尽可能温和蒸馏,即其蒸馏如上文引用的现有技术中已知那样需要尽可能低的压力以基本避免低聚和分解反应。

[0009] 过去已经尝试各种方法以避免液环压缩机中的空化。例如,DE 10019718 A1描述了在进入液环压缩机之前使用冷却气体,优选环境空气冷却吸入气体。这种程序对在高吸入压力下吸入热蒸气有利,但其不适合用于异氰酸酯蒸馏的本情况,因为该措施对于所需的低吸入压力而言不够。液环压缩机的所需工作温度经常低于环境温度,并且易挥发的物质,例如光气的存在也加剧空化问题。

[0010] 文献W0 2006/029884 A1描述了运行液环压缩机的方法,其中使用离子液体作为工作液。这种程序也具有各种缺点。首先由于离子液体而将迄今不必要的、通常昂贵的物质引入该方法,其需要采购、储存、输送和处置。此外,尽管离子液体本身没有蒸气压,但无法排除吸入液体的挥发性成分积聚在所述液体中。即使假设没有挥发性物质积聚,该方法也具有缺点在于,从吸入气体中吸收光气的所需效果不适用。最后,由于离子液体中存在的官能团和例如光气的高反应性,也无法排除在离子液体与吸入液体的成分之间发生的不希望的反应。

[0011] 从现有技术出发,本发明的目的是通过使用液环压缩机生成真空以蒸馏异氰酸酯,其中甚至在低吸入压力,特别是低于200毫巴(绝对)下,也避免工作液中的空化。根据本发明,另外应当提供生成真空的方法,其中总归已用于制备过程的溶剂可用作工作液,其中可将排气提纯以脱除光气和/或氯化氢,并且其中当液体可能以微滴形式存在于吸入料流中时是没有问题的。

[0012] 根据本发明,通过在蒸馏装置中在真空下蒸馏提纯通过相应胺的光气化获得的粗制异氰酸酯以获得相应异氰酸酯的方法实现这些目的,其中

[0013] - 至少一个液环压缩机用于生成蒸馏装置中的真空,

[0014] - 选自氯苯、二氯苯、二甲苯、1-氯-2,4-二甲基苯、氯甲苯及其混合物的工作液用于所述至少一个液环压缩机,

[0015] - 所述至少一个液环压缩机的吸入侧上的压力 p 为10至200毫巴(绝对),

[0016] - 所述至少一个液环压缩机的工作温度为 -17°C 至 $+15^{\circ}\text{C}$ 和

[0017] - 在所述至少一个液环压缩机的出口处的工作液具有小于35000 ppm的AC值。

[0018] 本发明的主题还是在蒸馏装置中在真空下蒸馏提纯通过相应胺的光气化获得的

粗制异氰酸酯以获得相应异氰酸酯的方法,其中

- [0019] - 至少一个液环压缩机用于生成蒸馏装置中的真空,
- [0020] - 选自氯苯、二氯苯、二甲苯、1-氯-2,4-二甲基苯、氯甲苯及其混合物的工作液用于所述至少一个液环压缩机,
- [0021] - 所述至少一个液环压缩机的吸入侧上的压力 p 为10至200毫巴(绝对),
- [0022] - 所述至少一个液环压缩机的工作温度为 -17°C 至 15°C 和
- [0023] - 在所述至少一个液环压缩机的出口处的工作液具有小于35000 ppm的AC值,其中AC值的测定根据用于 < 100 ppm的AC值的ASTM D 5629和根据用于 > 100 ppm的AC值的ASTM D 6099进行,其中所述工作液替换在每种情况下作为基质的异氰酸酯。
- [0024] 根据本发明,此外通过至少一个液环压缩机用于生成粗制异氰酸酯的蒸馏装置中的真空的用途实现这些目的,所述粗制异氰酸酯通过相应胺的光气化制成,其中
- [0025] - 选自氯苯、二氯苯、二甲苯、1-氯-2,4-二甲基苯、氯甲苯及其混合物的工作液用于所述至少一个液环压缩机,
- [0026] - 所述至少一个液环压缩机的吸入侧上的压力 p 为10至200毫巴(绝对),
- [0027] - 所述至少一个液环压缩机的工作温度为 -17°C 至 $+15^{\circ}\text{C}$ 和
- [0028] - 在所述至少一个液环压缩机的出口处的工作液具有小于35000 ppm的AC值。
- [0029] 根据本发明,此外通过至少一个液环压缩机用于生成粗制异氰酸酯的蒸馏装置中的真空的用途实现这些目的,所述粗制异氰酸酯通过相应胺的光气化制成,其中
- [0030] - 选自氯苯、二氯苯、二甲苯、1-氯-2,4-二甲基苯、氯甲苯及其混合物的工作液用于所述至少一个液环压缩机,
- [0031] - 所述至少一个液环压缩机的吸入侧上的压力 p 为10至200毫巴(绝对),
- [0032] - 所述至少一个液环压缩机的工作温度为 -17°C 至 $+15^{\circ}\text{C}$ 和
- [0033] - 在所述至少一个液环压缩机的出口处的工作液具有小于35000 ppm的AC值,其中AC值的测定根据用于 < 100 ppm的AC值的ASTM D 5629和根据用于 > 100 ppm的AC值的ASTM D 6099进行,其中所述工作液替换在每种情况下作为基质的异氰酸酯。
- [0034] 本发明优选涉及根据本发明的用途,其中在液环压缩机的出口处的工作液中,光气含量 $c(\text{COCl}_2)$ 为0.001重量%至4.5重量%,且氯化氢含量 $c(\text{HCl})$ 小于1.6重量%。
- [0035] 根据本发明,此外通过运行液环压缩机以便为通过相应胺的光气化获得的异氰酸酯在蒸馏装置中的蒸馏提纯提供真空以获得相应异氰酸酯的方法实现这些目的,其中
- [0036] - 选自氯苯、二氯苯、二甲苯、1-氯-2,4-二甲基苯、氯甲苯及其混合物的工作液用于所述至少一个液环压缩机,
- [0037] - 所述至少一个液环压缩机的吸入侧上的压力 p 为10至200毫巴(绝对),
- [0038] - 所述至少一个液环压缩机的工作温度为 -17°C 至 $+15^{\circ}\text{C}$ 和
- [0039] - 在所述至少一个液环压缩机的出口处的工作液具有小于35000 ppm的AC值。
- [0040] 最后,根据本发明通过运行液环压缩机以便为通过相应胺的光气化获得的异氰酸酯在蒸馏装置中的蒸馏提纯提供真空以获得相应异氰酸酯的方法实现这些目的,其中
- [0041] - 选自氯苯、二氯苯、二甲苯、1-氯-2,4-二甲基苯、氯甲苯及其混合物的工作液用于所述至少一个液环压缩机,
- [0042] - 所述至少一个液环压缩机的吸入侧上的压力 p 为10至200毫巴(绝对),

[0043] - 所述至少一个液环压缩机的工作温度为-17℃至+15℃和

[0044] - 在所述至少一个液环压缩机的出口处的工作液具有小于35000 ppm的AC值,其中AC值的测定根据用于< 100 ppm的AC值的ASTM D 5629和根据用于> 100 ppm的AC值的ASTM D 6099进行,其中所述工作液替换在每种情况下作为基质的异氰酸酯。

[0045] 下面详细描述本发明。下面作出的陈述、细节和优选实施方案相应地适用于根据本发明的蒸馏提纯通过相应胺的光气化获得的粗制异氰酸酯的方法、适用于根据本发明的至少一个液环压缩机用于生成粗制异氰酸酯的蒸馏装置中的真空的用途,适用于根据本发明的运行液环压缩机以便为通过相应胺的光气化获得的异氰酸酯在蒸馏装置中的蒸馏提纯提供真空的方法。

[0046] 在本发明中,使用至少一个液环压缩机。根据本发明有可能在相应装置,特别是相应的蒸馏装置中使用一个或多个,例如2至8个液环压缩机,其中当存在多于一个液环压缩机时,这些存在的液环压缩机中的一个、一些或全部可根据本发明运行。

[0047] 液环压缩机的构造和运行原理是本领域技术人员公知的。该功能归因于具有固定到其上的叶片的叶轮,其偏心布置在部分填充了工作液的通常圆柱形的壳体中。在运行中,叶轮旋转,并且包含在壳体中的工作液由于离心力而形成液环。由此在叶片之间形成气体填充室,其在外侧以液环为界并且由于偏心而具有不同尺寸。由于叶轮的旋转,各个腔室的尺寸连续变化,从而在吸入侧通过一个或多个吸入开口从吸入管套(Saugstutzen)吸入气体,然后将其压缩,最后在压出侧通过一个或多个压出开口朝着压出管套(Druckstutzen)的方向喷出。形成环的工作液的一部分也总是随气体喷出。其可在液体分离器中与气体分离,并在本发明中被称为“在液环压缩机的出口处的工作液”。其可任选在冷却和/或混入另外的足够冷的液体后再用作工作液。液环压缩机的一些构造形式包括用于工作液的附加抽取管套,例如以构造更大的冷却循环。由于在压缩机中强的充分混合,在此取出的液体对应于在压出管套随气体离开的工作液。

[0048] 液环压缩机的一种特殊形式是侧通道泵,其中叶轮同心布置并且通过相对于其侧向存在的具有变化深度的通道状空间实现泵送效果。但是,这些仅罕见地用作真空泵。

[0049] 可用根据本发明的方法提纯的异氰酸酯或粗制异氰酸酯通常是本领域技术人员已知的所有脂族、脂环族、芳脂族或芳族异氰酸酯。

[0050] 本发明特别优选涉及根据本发明的方法,其中异氰酸酯选自单异氰酸酯,特别是异氰酸R,S-1-苯基乙酯、异氰酸1-甲基-3-苯基丙基酯、异氰酸戊酯、6-甲基-2-庚烷异氰酸酯、异氰酸环戊酯或异氰酸3-(甲硫基)苯基酯,二异氰酸酯,特别是己二异氰酸酯(HDI)、戊二异氰酸酯(PDI)、1,4-丁烷二异氰酸酯、1,8-辛烷二异氰酸酯、1,9-壬烷二异氰酸酯、2-甲基戊二异氰酸酯、2,2-二甲基戊二异氰酸酯、新戊烷二异氰酸酯、2,2,4-三甲基己二异氰酸酯和2,4,4-三甲基己二异氰酸酯、异氰酸3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基酯(IPDI)、2,4'-和4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(H₁₂MDI)、4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二甲基二环己基甲烷、2,4-和2,6-二异氰酸根合甲基环己烷(H₆TDI)、1,3-环己烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-二异氰酸根合-2-甲基环己烷、1,3-二异氰酸根合-4-甲基-环己烷、1,4-二异氰酸根合-3,3,5-三甲基环己烷、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷(H₆XDI)、1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷、双(异氰酸根合甲基)双环[2.2.1]庚烷(NBDI)的异构体、苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI),特别是1,3-苯二亚甲基二异氰酸酯(间-XDI)或1,4-苯二亚

甲基二异氰酸酯(对-XDI)、1,3-双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)苯(间-TMXDI)、1,4-双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)苯(对-TMXDI)、单体二苯甲烷二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯或1,4-苯二异氰酸酯,三异氰酸酯,特别是4-异氰酸根合甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯及其混合物。

[0051] 根据本发明的方法特别优选用于提纯选自HDI、PDI、IPDI、H12MDI、XDI、H6-XDI、H6-TDI、MDI、NDI及其混合物的异氰酸酯。该方法非常特别优选用于提纯HDI、XDI、PDI或TDI。确切地PDI和XDI,尤其是PDI,在光气化中与高比例的氯化副产物一起获得,在热应力下从氯化副产物中可裂解出易挥发的化合物,如光气或氯化氢,因此根据本发明的方法特别有利于PDI和XDI的蒸馏,最有利于PDI的蒸馏。

[0052] 制备根据本发明使用的异氰酸酯的方法本身是本领域技术人员已知的。通过相应胺的光气化制成的有机异氰酸酯始终含有低沸点和高沸点的、部分含氯的各种副产物。术语“低沸点”和“高沸点”在此应该相对于异氰酸酯考虑。对根据本发明的方法不重要的是,光气化在气相还是液相中进行以及胺是直接和光气反应(例如在本领域技术人员已知的碱光气化中)还是首先用酸性化合物,如氯化氢(如在本领域技术人员已知的盐酸盐光气化中)或二氧化碳(如在本领域技术人员已知的氨基甲酸盐光气化中)转化成盐并然后与光气反应。用于所有变体的工业方法是公知的并应在下文中简要概述。

[0053] 本发明因此涉及根据本发明的方法,其中粗制异氰酸酯来源于气相光气化或液相光气化,优选来源于液相光气化。

[0054] 如果在气相中进行光气化,则优选将胺蒸发并加热到在200°C至600°C的温度范围内的温度。任选地,在惰性气体和/或惰性溶剂的蒸气存在下进行蒸发以及在蒸发中生成的胺蒸气的使用。惰性气体优选为氮气。合适的惰性溶剂是例如氯苯、二氯苯,尤其是邻二氯苯,二甲苯、1-氯-2,4-二甲基苯、氯甲苯,尤其是邻氯甲苯,或其混合物。氯苯和邻二氯苯或其混合物尤其已证实在技术上有利并且是优选的,因为在反应条件下,它们一方面表现为非常惰性,另一方面由于它们的物理性质,特别是由于它们的沸点,通常容易从异氰酸酯中分离出来。

[0055] 光气化中所用的光气优选基于胺过量使用。基于正在进行的光气化反应计相当于理论值的150%至350%的光气量通常是足够的。在反应前优选将光气料流加热到200°C至600°C范围内的温度。

[0056] 为了进行光气化,优选将预热的含胺料流和同样预热的光气料流连续送入圆柱形反应空间并在其中与彼此混合。合适的圆柱形反应空间是例如通常由钢、玻璃、合金钢或搪瓷钢组成的管式反应器。它们通常具有足以使胺与光气能够在工艺条件下完全反应的长度。此外,优选选择反应空间的尺寸,以使反应空间中存在雷诺数为至少2500的湍流。当流速大于90 m/s时,这通常是可以保证的。可通过调节通向反应空间的产物导管与反应空间的出口之间的相应压差来保证这样的流速。一般而言,进料导管中的压力为200至300毫巴(表压),反应空间的出口处的压力为150至200毫巴(表压)。

[0057] 在反应空间中完成光气化反应后,优选将连续离开反应空间的混合物脱除形成的异氰酸酯。这可例如通过在惰性溶剂,例如氯苯或二氯苯中的选择性冷凝实现。如果含胺料流已含有惰性溶剂,优选在此使用相同的惰性溶剂。在此优选选择溶剂的温度,以使一方面,其高于与异氰酸酯对应的氨基甲酰氯(Carbamidsäurechlorid)的分解温度,另一方面,

异氰酸酯冷凝或溶解在溶剂中,同时光气、氯化氢和任选惰性气体以气体形式通过冷凝阶段。 120°C 至 200°C 的溶剂温度特别合适。

[0058] 经过用于回收所述至少一种异氰酸酯的冷凝阶段的气体混合物随后优选以本身已知的方式脱除过量光气。这可通过使用冷阱、吸收在 -10°C 至 8°C 的温度下的惰性溶剂(例如氯苯MCB或二氯苯ODB)中或在活性炭上吸附和水解来实现。经过光气回收阶段的氯化氢气体可优选以本身已知的方式循环,以回收光气合成所需的氯气。

[0059] 光气化的另一实施方案是胺在液相中的光气化。该反应此时可以各自被本领域技术人员已知的各种方式进行。胺直接与光气在惰性液体介质中反应(所谓的碱光气化),或者胺首先通过与氯化氢气体或二氧化碳在惰性液体介质中反应而转化成相应的盐,然后与光气反应(所谓的盐酸盐或氨基甲酸盐光气化)。适用于所有光气化的液体介质特别是氯苯和/或二氯苯。

[0060] 在碱光气化中,在惰性液体介质中分两个阶段进行反应。这样的反应例如描述在W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie, 562 (1949)第96页中。在第一阶段,冷光气化中,反应混合物的温度优选保持为 0°C 至 100°C 。这形成了含有氨基甲酰氯、胺盐酸盐和少量游离异氰酸酯的悬浮液。优选在此最初装载光气在惰性溶剂中的溶液,然后加入胺在相同溶剂中的溶液或悬浮液以及任选进一步的光气。由此使游离胺的浓度保持低,因此抑制不希望的脲形成。

[0061] 在第二阶段,热光气化中,温度提高并优选处于 120°C 至 200°C 。保持在这一范围内,同时进一步供应光气如此之久,直至提供异氰酸酯的反应终止,即 HCl 的生成停止。光气在此适宜地过量使用。如果需要,在冷光气化和热光气化中都可在引入惰性气体的情况下进行反应。

[0062] 在盐酸盐或氨基甲酸盐光气化中,胺优选首先与氯化氢气体或二氧化碳在惰性液体介质中反应以产生相应的盐。在这种盐形成过程中的反应温度优选为 0°C 至 80°C 。在该光气化步骤后接着第二步,其基本类似于上述碱光气化中的热光气化。在此,温度因此也优选保持为 120°C 至 200°C ,同时将光气和任选惰性气体引入反应混合物。进行该引入如此之久,直至形成异氰酸酯的反应终止。在此也优选过量使用光气以加速反应。

[0063] 在反应终止后,在碱光气化和在盐酸盐或氨基甲酸盐光气化中,都优选用惰性气体,优选用氮气吹出剩余的光气和氯化氢气体。如果必要,可以进行过滤以除去任选存在的固体,例如未进一步转化的盐酸盐。

[0064] 在这样的光气化中最初生成的反应产物不仅含有所需异氰酸酯,还含有残留的氯化氢、光气、溶剂以及杂质和无法蒸发的残留物。要根据本发明提纯的粗制异氰酸酯优选是在一个或多个步骤中,优选通过蒸馏分离出光气和氯化氢的反应产物。

[0065] 特别优选的是,要根据本发明提纯的粗制异氰酸酯是其中已分离出大部分量的溶剂的粗制异氰酸酯。相应地,粗制异氰酸酯优选仅含有痕量光气和氯化氢以及少量溶剂。此外,其含有其它低沸点次要组分和高沸点次要组分和无法蒸发的残留物。一部分的次要组分和/或无法蒸发的残留物至少优选是含氯化合物。

[0066] 异氰酸酯中的可水解氯的含量(HC值)可根据ISO 15028:2014测定并对根据本发明使用的粗制异氰酸酯而言优选为200至20000 ppm。

[0067] 根据本发明,粗制异氰酸酯在真空下蒸馏,以使由于低聚物形成和/或异氰酸酯分

解造成的收率损失最小化。蒸馏原则上可在本领域技术人员已知的各种合适的蒸馏装置中进行。其通常包括至少一个用于蒸发至少一部分粗制异氰酸酯的蒸发器和用于至少部分冷凝由此制成的蒸气料流的冷凝器。蒸馏装置优选进一步包括至少一个具有或没有分隔壁的蒸馏塔。本领域技术人员已知并优选使用的是蒸馏塔中的内部件,例如散堆填料、泡罩塔板、筛板、双流式塔板、结构化填料等,以例如改进分离性能。根据本发明特别优选使用造成低压降的内部件,例如结构化填料、散堆填料或双流式塔板。

[0068] 根据本发明使用的蒸馏装置与用于生成蒸馏装置中的负压的装置优选以流体方式连接。根据本发明,这种装置包括液环压缩机。对于蒸馏来自光气化的异氰酸酯而言,液环压缩机与其它压缩机,例如干式运行的压缩机相比具有很大的优点。例如,它们对液体中夹带的微滴不敏感并且不倾向于产生粘合物,该粘合物例如由于随蒸气料流引入的有机化合物的分解形成。它们同时还可充当气体洗涤器,以使得例如至少部分洗出包含在蒸气料流中的光气并获得更无需担心的排气料流。但是,可由液环压缩机实现的负压(吸入压力)受运行原理限制。

[0069] 如果根据本发明应在蒸馏装置中建立特别低的压力,例如0.1至30毫巴(绝对),因此可以在蒸馏装置和存在的所述至少一个液环压缩机之间使用至少一个或多个具有相同或不同运行原理的预压缩机。在此可提到例如气体喷射器、螺杆式压缩机、气环泵或旋转鼓风机。在这样的实施方案中,可能有利的是在预压缩机和液环压缩机之间进行冷凝,以使液环压缩机的输送料流最小化。

[0070] 在本发明的另一个实施方案中,多个蒸馏装置与所述至少一个液环压缩机以类似方式,优选以流体方式连接。这些蒸馏装置可例如选自用于从已脱除光气和氯化氢的反应输出物中分离出溶剂的蒸馏装置、用于反应溶剂的后处理的蒸馏装置、用于浓缩残留物的蒸馏装置、用于从已脱除光气、氯化氢和溶剂的粗制异氰酸酯浓缩物中分离出进一步的低沸物的蒸馏装置和用于粗制异氰酸酯的提纯蒸馏的装置。

[0071] 在一个优选实施方案中,将多个蒸馏装置的排气合并收集在收集导管中,并从此处一起引入所述至少一个液环压缩机的吸入管套。来自各种蒸馏装置的排气料流可各自在蒸气冷凝后经受气体洗涤。排气料流可单独洗涤或以任意组合的形式共同洗涤。优选的是,在将排气合并收集在收集导管中之前洗涤各个气体料流。

[0072] 合适的气体洗涤器原则上包括其中气体料流可与液体料流接触的所有装置,即例如浸没式洗涤器、喷雾洗涤器、散堆填料塔、流化床洗涤器或旋转洗涤器。优选的是对流过的气体具有低压降的那些,例如散堆填料塔或喷雾洗涤器。未冷凝的排气优选自下而上经过气体洗涤器,而溶剂以反流的形式,即自上而下经过洗涤器。

[0073] 用于气体料流的洗涤的优选溶剂是上文提到的也可用于制备异氰酸酯的溶剂,例如氯苯、二氯苯,特别是邻二氯苯,二甲苯、1-氯-2,4-二甲基苯、氯甲苯,特别是邻或间氯甲苯,或其混合物,优选氯苯和/或邻二氯苯。非常特别优选使用也用于制备异氰酸酯的相同溶剂来洗涤气体料流。溶剂的温度优选为-20℃至+10℃,在此特别优选的是温度小于或等于所述至少一个液环压缩机的工作温度。以这种优选方式,从排气料流中至少部分洗出易挥发的有机化合物和光气,以获得预纯化的排气料流。相反,氯化氢在这些条件下只能以非常有限的程度从排气料流中除去,因此基本保留在排气中。甚至经常是其成分。

[0074] 根据本发明,也可以通过用合适的无机洗涤介质,例如硫酸银在浓硫酸中的溶液

洗涤来降低氯化氢含量。

[0075] 根据本发明,所述至少一个液环压缩机通常在10至200毫巴(绝对),优选20至150毫巴(绝对),特别优选30至120毫巴(绝对)的压力 p (吸入压力)下运行。

[0076] 所提到的压力范围对于粗制异氰酸酯提纯中的许多蒸馏任务而言是足够的,并能在基本避免分解反应的情况下实现蒸馏。如果根据本发明需要较低压力,这可如上所述通过使用具有不同或相同运行原理的预压缩机实现。

[0077] 在根据本发明的方法中,用于在所述至少一个液环压缩机中产生液环的合适工作液通常包括也可用于制备异氰酸酯的溶剂,即例如氯苯、二氯苯,特别是邻二氯苯,二甲苯、1-氯-2,4-二甲基苯、氯甲苯,特别是邻或间氯甲苯,或其混合物,优选氯苯和/或邻二氯苯。这些工作液一方面在运行条件下基本是惰性的并具有对用作工作液而言有利的熔点和沸点。所用的工作液特别优选是也可用于制备异氰酸酯的相同溶剂。由此可以省略工作介质的附加后处理,因为这可与制备中使用的溶剂一起进行。

[0078] 所述至少一个液环压缩机的工作温度在此被理解为是指在压出管套处排出的液体的温度。所述至少一个液环压缩机的工作温度在根据本发明的方法中通常为 -17°C 至 $+15^{\circ}\text{C}$ 。较高的温度提高工作液的蒸气压并因此降低在运行所述至少一个液环压缩机时可能的吸入压力。较低的工作温度增加用于冷却工作液的能量成本和装置成本以及工作液的粘度。后一因素导致用于输送工作液的总归已经高的能耗进一步提高。液环压缩机的工作温度优选为 -15°C 至 $+12^{\circ}\text{C}$,特别优选 -12°C 至 $+10^{\circ}\text{C}$ 。

[0079] 即使如果来自光气化的反应产物已预先脱除氯化氢和光气,在根据本发明的方法中的粗制异氰酸酯的蒸馏提纯中获得的来自蒸馏装置的排气通常仍含有少量光气。这可能一方面归因于光气在先前蒸馏步骤中没有完全分离出来,也可能例如由于从含氯的低沸点次要组分中裂解出光气而形成。通过根据本发明使用至少一个液环压缩机以生成蒸馏装置中的真空,可有利地至少部分洗出这种光气。由此减少排气中的光气量,由此使其在操作上更安全并且更容易弃置。

[0080] 光气在此优选至少部分溶解在工作液中,以使所述液体在所述至少一个液环压缩机的出口处优选具有0.001至4.5重量%,优选0.005至2重量%,特别优选0.01至1重量%,最优选0.05至0.5重量%的光气含量。更低的光气含量需要不成比例地过高使用贫光气或无光气的新鲜工作液,其需要后续的后处理。富集到更高含量导致装置中存在的危险物质光气的总量不希望地增加,并增加在所述至少一个液环压缩机处发生空化的风险。

[0081] 但是,根据本发明现在已经发现,即使在遵循工作液中的低光气含量的情况下,当酸性氯化化合物的含量(也称为AC值、AC含量或简称为酸度)提高时,也经常出现空化问题。AC值的测定根据用于 < 100 ppm的AC值的ASTM D 5629和根据用于 > 100 ppm的AC值的ASTM D 6099进行,其中工作液替换作为基质的异氰酸酯。

[0082] 为了所述至少一个液环压缩机的可靠运行,根据本发明必要的是,在所述至少一个液环压缩机的出口处的工作液具有小于35000 ppm,优选小于25000 ppm,特别优选小于15000 ppm的AC值。

[0083] 氯化氢的存在特别增加发生空化的风险。因此,在本发明的一个优选实施方案中,运行该方法以使在压出管套处离开所述至少一个液环压缩机的工作液具有 ≤ 1.6 重量%,优选 ≤ 1 重量%,特别优选 ≤ 0.5 重量%,非常特别优选 ≤ 0.2 重量%的HCl含量。HCl含量在

此优选为至少1 ppm,特别优选至少10 ppm,非常特别优选至少20 ppm,最优选至少50 ppm。

[0084] 由此可以在根据本发明的方法中显著减少或甚至完全避免空化。本领域技术人员在此已知,在空化的发生中也起作用的因素任选是工作温度、吸入压力以及使用惰性气体的可能的气镇。较高工作温度、较低吸入压力以及低或缺乏的气镇具有不良作用,因此在这些情况下建议更严格限制HCl含量。此外,如上文提到,工作液中的光气含量也起作用。随着工作液中的光气含量增加,空化倾向增加,因此有利的又是建立更低的氯化氢含量。

[0085] 在一个优选实施方案中,本发明涉及根据本发明的方法,其中在所述至少一个液环压缩机的出口处的工作液中,光气含量 $c(\text{COCl}_2)$ 为0.001重量%至4.5重量%,优选0.005重量%至2重量%,特别优选0.01重量%至1重量%,最优选0.05重量%至0.5重量%,且氯化氢含量 $c(\text{HCl}) \leq 1.6$ 重量%,优选 ≤ 1 重量%,特别优选 ≤ 0.5 重量%,非常特别优选 ≤ 0.2 重量%。

[0086] 在本发明的一个特别优选的实施方案中,离开压缩机时的工作液中的氯化氢含量因此低于根据通用公式(I)的最大含量 $c_{\text{max}}(\text{HCl})$,其中对于低于0.01%的公式结果,适用的是0.01重量%的最大含量 $c_{\text{max}}(\text{HCl})$:

$$[0087] \quad c_{\text{max}}(\text{HCl}) = p_{\text{saug}} / 10^{(6.115 - 900/(T+279))} - c(\text{COCl}_2)/100 \quad (\text{I}),$$

[0088] 其中 $c_{\text{max}}(\text{HCl})$ 、 p_{saug} 、 T 和 $c(\text{COCl}_2)$ 如下定义

[0089] $c_{\text{Max}}(\text{HCl})$ 以重量%计的工作液中的氯化氢的最大含量

[0090] p_{saug} 以毫巴(绝对)计的液环压缩机的吸入压力

[0091] T 以°C计的液环压缩机的工作温度

[0092] $c(\text{COCl}_2)$ 以重量%计的工作液中的光气含量。

[0093] 根据本发明可以不同方式并在一些情况下互相独立地影响工作液中的光气和HCl的含量。如上文已描述,例如可以对来自与液环压缩机(即其有助于生成这一蒸馏装置中的真空)优选以流体方式连接的蒸馏装置的至少一个排气料流施以在气体洗涤器中的气体洗涤。根据所用洗涤液和运行条件,如温度、饱和、液体量等,这可以影响输入到液环压缩机中的光气和/或氯化氢。或者,工作液本身可通过用例如惰性气体汽提来处理。这既可在所述至少一个液环压缩机本身中进行,也可在外部的单独装置中进行。

[0094] 在根据本发明的方法的另一个优选的实施方案中,通过至少部分用新鲜或后处理过的工作液替换用过的工作液来影响工作液中的氯化氢和/或光气的含量。这种实施方案的一种特殊情况是如下方法,其中工作液在离开液环压缩机后被加热,其中排出和分离出先前溶解的易挥发的化合物,然后再冷却以作为工作液再引入液环压缩机。

[0095] 一部分工作液也随压缩气体在压出管套处喷出。在根据本发明的方法的一个优选实施方案中,在压出管套处离开的液体——其优选含有气体和工作液——在离开所述至少一个液环压缩机后在液体分离器中分离。优选的是,此时至少一部分经分离的工作液,优选在冷却器中冷却后,经由循环导管进行循环,即循环到用于工作液的进入管套。通过根据本发明优选进行的冷却,可以有利地输出例如由于压缩、冷凝和吸收产生的热并建立在所需范围内的工作温度。

[0096] 优选的是,连续或不连续地从该系统中除去工作液的子料流并替换成新鲜或后处理过的工作液,在下文中称为替换工作液。由此可以将所述至少一个液环压缩机的出口处的工作液中的光气含量有利地调节到根据本发明的范围。替换工作液可在各种位点引入该系统。其可以例如引入到循环导管中、经由在所述至少一个液环压缩机本身中的单独的

工作液管套供应,或引入到液体分离器中。优选的是,在引入到工作液中之前,使替换工作液达到比所述至少一个液环压缩机的工作温度高最多 20°C ,优选最多 15°C ,特别优选最多 10°C ,非常特别优选最多 5°C 的温度。替换工作液的温度特别优选为小于或等于液环压缩机的工作温度并高于替换工作液的固化温度。替换工作液优选具有 ≤ 1000 ppm,优选 ≤ 100 ppm,特别优选 ≤ 20 ppm的光气含量。此外,替换工作液优选含有 ≤ 250 ppm,优选 ≤ 100 ppm,特别优选 ≤ 50 ppm的氯化氢。 < 1 ppm,优选 < 5 ppm,特别优选 < 10 ppm的氯化氢含量不再显著有助于改进该方法,因此没有必要。

[0097] 本发明因此优选涉及根据本发明的方法,其中从所述至少一个液环压缩机中连续取出至少一部分工作液,冷却到比所述至少一个液环压缩机的工作温度低最多 20°C ,优选最多 15°C ,特别优选最多 10°C ,非常特别优选最多 5°C 的温度,然后连续再供应到所述至少一个液环压缩机。

[0098] 在一个优选实施方案中,替换工作液含有溶剂,其优选由溶剂组成,所述溶剂已用于光气化并优选通过蒸馏后处理。在这种情况下,其光气含量优选 ≤ 1000 ppm,优选 ≤ 100 ppm,特别优选 ≤ 20 ppm,但同时优选 ≥ 1 ppm,特别优选 ≥ 5 ppm,特别优选 ≥ 10 ppm。光气含量的进一步降低会需要不成比例的过高成本以提纯溶剂。

[0099] 本发明因此优选涉及根据本发明的方法,其中所述至少一个液环压缩机中的工作液至少部分,优选连续地,替换成具有 ≤ 1000 ppm,优选 ≤ 100 ppm,特别优选 ≤ 20 ppm的光气含量的工作液。

[0100] 本发明还涉及通过根据本发明的方法可获得,优选获得的异氰酸酯。

[0101] 实施例:

[0102] 测定工作液的AC值(酸度)的方法:

[0103] AC值(酸度)的测定根据用于 < 100 ppm的AC值的ASTM D 5629和根据用于 > 100 ppm的AC值的ASTM D 6099进行,其中各自的工作液替换在该方法中作为基质提到的异氰酸酯。

[0104] 测定工作液中的光气含量的方法:

[0105] 工作液的光气含量可通过红外光谱学测定。为此,测量相应的纯工作介质和工作液样品的消光光谱。然后在扣除纯工作介质的光谱后测量在工作液光谱中在大约 1806 cm^{-1} 下的光气的羰基谱带的强度。通过用各自具有已知光气含量的样品校准且在将它们的来源考虑在内的情况下进行光气含量的测定。在具有合适层厚度的 CaF_2 比色皿中进行测量,以使消光(如果必要,在稀释后)在 4 cm^{-1} 的分辨率和至少4次扫描的情况下为0.01至1.50。

[0106] 测定工作液中的HCl含量:

[0107] 在本情况下,工作液的HCl含量(氯化氢含量)是工作液的光气含量和AC值(酸度)之间的差值。

[0108] 实施例1:

[0109] 获自己二胺的气相光气化并已在多级蒸馏法中基本从中除去氯化氢、光气、氯苯和低沸点次要组分的己二异氰酸酯作为粗制异氰酸酯进行在真空下的连续提纯蒸馏。该粗制异氰酸酯具有大约8000 ppm的根据ISO 15028:2014的HC含量。在具有内部冷凝器的塔中在50毫巴(绝对)的塔顶压力下进行蒸馏。在塔顶处离开的蒸气在气体洗涤器中用氯苯洗涤。洗过的蒸气料流在冷却器中冷却到 -11°C 并用液环压缩机吸入以生成负压。直接安装在

吸入管套上游的压力传感器显示出30毫巴的吸入压力。液环压缩机在循环液体运行中用氯苯作为工作液在-2℃的工作温度下运行,即离开的工作液以循环的方式经由冷却器再循环回用于工作液的进入管套。在此,连续排出一部分工作液并替换成具有10 ppm的光气含量和2 ppm的氯化氢含量的再蒸馏氯苯。定期调整要替换的工作液的量,以使得在压力侧离开的工作液中建立2150 ppm的AC值。测定光气含量为0.25重量%,并且计算的氯化氢含量相应地为0.03重量%。

[0110] 液环压缩机能够长时间运行而没有空化问题。

[0111] 实施例2:

[0112] 类似于实施例1进行蒸馏,但这次将排气料流与来自用于从反应产物中分离出溶剂的塔的排气料流合并并在收集导管中。来自溶剂分离的排气料流具有氯化氢作为主要成分并另外含有氯苯和痕量光气。来自收集导管的合并的排气料流随后经受与来自实施例1的洗过的蒸气料流相同的进一步操作。

[0113] 选择液环压缩机的工作液的替换率,以使得在压力侧离开的工作液中建立9000 ppm的AC值。测定光气含量为0.007重量%,并且计算的氯化氢含量相应地为0.9重量%。

[0114] 液环压缩机能够长时间运行,但其中有时可听到轻微的空化噪声。

[0115] 实施例3:

[0116] 从实施例2中的运行状态出发,在运行实验中降低工作液的替换率,其中使在压力侧离开的工作液的AC值提高到18100 ppm。测定光气含量为0.014重量%,并且计算的氯化氢含量相应地为1.8重量%。

[0117] 以这种方式运行液环压缩机时导致更严重的空化噪声、振动和在吸入管套处测得的压力的增加。

[0118] 通过将工作温度降低到-12℃和将吸入管套中的压力增加到80毫巴(绝对),能够克服这些问题。

[0119] 实施例4:

[0120] 获自甲苯二胺的气相光气化并已在多级蒸馏法中基本从中除去氯化氢、光气和邻二氯苯的甲苯二异氰酸酯作为粗制异氰酸酯进行在真空下的连续提纯蒸馏。该粗制异氰酸酯具有大约12000 ppm的根据ISO 15028:2014的HC含量。在具有内部冷凝器的隔壁塔中在135毫巴(绝对)的塔顶压力下进行蒸馏,其中在塔顶处取出含有低沸点次要组分和邻二氯苯的料流,并作为侧流获得纯化的甲苯二异氰酸酯。在塔顶处离开的蒸气在气体洗涤器中用邻二氯苯洗涤。洗过的蒸气料流在冷却器中冷却到2℃并用液环压缩机吸入以生成负压。直接安装在吸入管套上游的压力传感器显示出120毫巴的吸入压力。液环压缩机在循环液体运行中用邻二氯苯作为工作液在7℃的工作温度下运行,即离开的工作液以循环的方式经由冷却器再循环回用于工作液的进入管套。在此,连续排出一部分工作液并替换成具有10 ppm的光气含量和2 ppm的氯化氢含量的再蒸馏邻二氯苯。定期调整要替换的工作液的量,以使得在压力侧离开的工作液中建立950 ppm的AC值。测定光气含量为0.02重量%,并且计算的氯化氢含量相应地为0.08重量%。

[0121] 液环压缩机能够长时间运行而没有空化问题。

[0122] 对比例5:

[0123] 获自戊二胺的光气化并已在多级蒸馏法中基本从中除去氯化氢、光气、氯苯和低

沸点次要组分的戊二异氰酸酯作为粗制异氰酸酯进行在真空下的连续提纯蒸馏。该粗制异氰酸酯具有大约13000 ppm的根据ISO 15028:2014的HC含量。在具有内部冷凝器的塔中在45毫巴(绝对)的塔顶压力下进行蒸馏。在塔顶处离开的蒸气在没有在前面使用气体洗涤器的情况下在冷却器中冷却到-12℃,并用液环压缩机吸入以生成负压。直接安装在吸入管套上游的压力传感器显示出30毫巴的吸入压力。液环压缩机在循环液体运行中用氯苯作为工作液在-9℃的工作温度下运行,即离开的工作液以循环的方式经由冷却器再循环回用于工作液的进入管套。在此,连续排出一部分工作液并替换成具有10 ppm的光气含量和2 ppm的氯化氢含量的再蒸馏氯苯。

[0124] 存在严重的空化噪声、振动和吸入压力的增加。在压力侧离开的工作液的分析显示38600 ppm的AC值。测定光气含量为2.8重量%,并且计算的氯化氢含量相应地为1.8重量%。甚至通过将工作温度降低到-14℃也无法纠正这些问题。

[0125] 随后将工作液的替换率增至三倍,以使得AC值下降到大约12900 ppm,并且运行恢复正常,从而也能将工作温度重新提高到-9℃而没有进一步的问题。