



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2012151871/04, 29.04.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
29.04.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
05.05.2010 DE 102010019342.9

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2014 Бюл. № 16

(45) Опубликовано: 20.12.2015 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 2060560 A1, 20.05.2009. WO 2009/027232 A1, 05.03.2009. US 2009/0221846 A1, 03.09.2009. KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, J. Wiley & Sons, 2001, Vol. 16, pp.1-23. WO 2009/077795 A1, 25.06.2009. RU 2377233 C2, 27.12.2009.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 05.12.2012

(86) Заявка РСТ:  
EP 2011/056848 (29.04.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2011/138245 (10.11.2011)

Адрес для переписки:  
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные  
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

**БРУНС Райнер (DE),  
ЛОРЕНЦ Вольфганг (DE),  
РАУШ Андреас Карл (DE),  
ВЕРСХОФЕН Штефан (DE),  
ЛОДДЕНКЕМПЕР Тим (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

**БАЙЕР ИНТЕЛЛЕКТУЭЛЬ ПРОПЕРТИ  
ГМБХ (DE)**

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОЦИАНАТОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения ароматических диизоцианатов путем взаимодействия соответствующих первичных диаминов с фосгеном в газовой фазе. Согласно предлагаемому способу на стадии (i) амин в паровом пространстве в присутствии от >0,10 до 25 мас.% разбавителя, в пересчете на общую массу разбавителя и амина, переводят в газовую фазу. На стадии (ii) полученный на стадии (i) газообразный поток, содержащий амин и разбавитель, в реакционном пространстве превращают с газообразным потоком фосгена в

соответствующий изоцианат. Способ характеризуется тем, что используемый на стадии (i) разбавитель содержит от 98,09 до 99,9950 мас.% инертных в процессе фосгенирования веществ и от 0,0050 до 1,91 мас.% кислорода, соответственно в пересчете на массу разбавителя. При этом молярное отношение амина к кислороду в паровом пространстве на стадии (i) находится в интервале от 1000:1 до 1000000:1. Способ позволяет использовать в качестве разбавителя вещества с более низкой степенью чистоты (то есть с более высоким содержанием кислорода),

вследствие чего возрастает экономическая эффективность способа. 6 з.п. ф-лы, 1 табл., 6 пр.

R U 2 5 7 1 8 2 6 C 2

R U 2 5 7 1 8 2 6 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C07C 263/10* (2006.01)  
*C07C 265/14* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012151871/04, 29.04.2011**(24) Effective date for property rights:  
**29.04.2011**

Priority:

(30) Convention priority:  
**05.05.2010 DE 102010019342.9**(43) Application published: **10.06.2014** Bull. № 16(45) Date of publication: **20.12.2015** Bull. № 35(85) Commencement of national phase: **05.12.2012**(86) PCT application:  
**EP 2011/056848 (29.04.2011)**(87) PCT publication:  
**WO 2011/138245 (10.11.2011)**

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye  
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**BRUNS Rajner (DE),  
LORENTs Wolfgang (DE),  
RAUSH Andreas Karl (DE),  
VERSKhOFEN Shtefan (DE),  
LODDENKEMPER Tim (DE)**

(73) Proprietor(s):

**BAJER INTELLEKTUEHL' PROPERTI  
GMBKh (DE)**(54) **METHOD FOR GAS-PHASE PRODUCTION OF ISOCYANATES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: according to the disclosed method at step (i) an amine in a vapour space in the presence of >0.10 to 25 wt % diluent, with respect to the total weight of the diluent and amine, is converted to a gas phase. At step (ii) the gaseous stream obtained at step (i), containing an amine and a diluent, is converted in the reaction space with a gaseous phosgene stream into the corresponding isocyanate. The method is characterised by that the diluent used at step (i) contains

98.09 to 99.9950 wt % substances which are inert in the phosgenation process and 0.0050 to 1.91 wt % oxygen, respectively relative to the weight of the diluent. The molar ratio of the amine to oxygen in the vapour space at step (i) is in the range of 1000:1 to 1000000:1.

EFFECT: method enables to use a substance with low purity as a diluent, which improves cost efficiency of the method.

7 cl, 1 tbl, 6 ex

Изобретение относится к способу получения изоцианатов путем взаимодействия соответствующих аминов с фосгеном в газовой фазе, в соответствии с которым при переводе амина в газовую фазу присутствует разбавитель, содержащий от 90,0000 до 99,9999% мас., инертных в процессе фосгенирования веществ и от 0,0001 до 10,0000% мас. кислорода, причем молярное отношение амина к кислороду составляет  $\geq 1000:1$ .

Изоцианаты, в частности диизоцианаты, производят в больших объемах и используют главным образом в качестве исходных веществ для получения полиуретанов. Чаще всего их получают путем взаимодействия соответствующих аминов с фосгеном. Взаимодействие аминов с фосгеном можно осуществлять в жидкой фазе или путем фосгенирования в газовой фазе.

Настоящее изобретение относится к фосгенированию только в газовой фазе.

Процесс фосгенирования в газовой фазе отличается тем, что условия реакции выбирают таким образом, чтобы по меньшей мере компоненты реакции (амин, изоцианат и фосген), а предпочтительно все эдукты, продукты и промежуточные продукты реакции в выбранных условиях ее осуществления находились в газообразном состоянии. К преимуществам газофазного фосгенирования относятся, в частности, сокращенные времена пребывания фосгена, отсутствие образования трудно фосгенируемых промежуточных продуктов, а также повышенные выходы.

Из уровня техники известны разные способы получения диизоцианатов путем взаимодействия диаминов с фосгеном в газовой фазе.

В европейском патенте EP 0289840 B1 впервые описан способ получения алифатических диизоцианатов путем фосгенирования соответствующих диаминов в газовой фазе, согласно которому парообразные диамины, при необходимости разбавленные инертным газом или парами инертного растворителя, и фосген отдельно друг от друга нагревают до температуры от 200 до 600°C, после чего реализуют их непрерывное взаимодействие в нагретом до температуры от 200 до 600°C реакционном пространстве. Предпочтительным инертным газом является азот. Пригодными инертными растворителями, пары которых также можно использовать для разбавления диамина, являются моноклорбензол, ортодихлорбензол, ксилол, хлорнафталин, декагидронафталин или их смеси. Согласно цитируемой публикации расход инертных газов или паров растворителя, при необходимости совместно используемых в качестве разбавителей, не является критическим параметром. В случае разбавления диамина его можно выполнять при соблюдении объемного отношения паров диамина к инертному газу, соответственно парам растворителя, например, в интервале от 1:0,5 до 1:2. В цитируемом документе отсутствуют какие-либо сведения относительно чистоты разбавителя, кроме требования, чтобы он вел себя инертно.

В европейском патенте EP 0593334 B1 впервые описан способ получения ароматических диизоцианатов в газовой фазе. Приводимые во взаимодействие реагенты, то есть по меньшей мере один диамин и фосген, согласно цитируемому документу можно использовать в неразбавленном состоянии или в присутствии разбавляющего газового потока. При этом под разбавляющим газовым потоком («вектором разбавления газом») подразумевают любой разбавляющий газ, который является инертным по отношению к участникам реакции или ее продуктам. Помимо инертных газов, к которым прежде всего относится азот, можно использовать также пары растворителя, в частности пары бензола, ксилола, моноклорбензола или ортодихлорбензола. В цитируемом документе отсутствуют какие-либо сведения относительно чистоты разбавляющего газового потока, кроме требования, чтобы он вел себя инертно.

Таким образом, согласно уровню техники для разбавления эдуктов (амин и/или фосгена) используют разбавители (инертные газы или пары инертных растворителей). В соответствии с общей практикой разбавлению прежде всего подлежит амин. Причина этого состоит в том, что соответствующие инертные вещества, чаще всего азот, обладают эффектом агентов-носителей, облегчающих испарение амина, что позволяет ограничить протекание реакций его деструкции (сопровождаяемых, например, отщеплением аммиака). Так, например, добавление уже незначительных количеств азота к толуилендиамину (речь при этом, как правило, идет о смеси разных изомеров толуилендиамина) приводит к значительному снижению температуры его испарения. Например, добавление 4% мас. азота обуславливает снижение температуры испарения толуилендиамина примерно на 8 К. Таким образом, для снижения температуры испарения амина достаточным является использование незначительных количеств разбавителя. Вещество, добавляемое с целью снижения температуры кипения амина, должно инертно вести себя по отношению к амину и образующимся в дальнейшем конечным и/или промежуточным продуктам реакции, поскольку взаимодействие амина, а также продуктов и/или промежуточных продуктов реакции со вспомогательным веществом, с одной стороны, приводило бы к снижению выхода в пересчете на амин, а с другой стороны, к образованию отложений и/или осложнению дистилляционной очистки изоцианата. Известно также, что вещества с окисляющим действием могут изменять свойства изоцианата таким образом, что происходит изменение окраски самого изоцианата или получаемого с его использованием пенополиуретана (см., например, международную заявку WO 2005/010066, страница 1, текст со строки 24 по строку 26).

Согласно уровню техники одним из разбавителей, предпочтительно используемых для снижения температуры испарения амина, является азот.

Технический азот, который можно производить разными методами, может обладать разной степенью чистоты. В соответствии с большинством методов производства азота в качестве исходного вещества используют воздух. Часто используемыми методами разделения воздуха являются его дистилляция при глубоком охлаждении, мембранная технология и адсорбция при переменном давлении. Дистилляция воздуха при глубоком охлаждении является наиболее эффективной технологией производства больших количеств азота. Адсорбция при переменном давлении и мембранная технология относятся к более экономичным методам, которые используют для производства менее чистого азота (степень чистоты до 99,8% при минимальном содержании остаточного кислорода 0,2%) при средних объемных потоках (от 25 до 500  $\text{нм}^3/\text{ч}$ ). Для производства азота более высокой чистоты необходимо использовать дополнительную деоксисистему, в которой осуществляют удаление кислорода посредством взаимодействия газа с водородом и последующей сушки. Однако после переработки азота в подобных деоксисистемах в нем может оставаться водород, а следовательно, помимо затрат на саму деоксоустановку необходимы значительные затраты на утилизацию водорода (Kirk-Othmer Encyclo-pedia of Chemical Technology, 2001, издательство John Wiley & Sons, Inc., глава "Nitrogen"). Таким образом, необходимое количество азота и прежде всего необходимая степень его чистоты оказывают существенное влияние на выбор метода производства азота (см. приведенную в указанной публикации Фиг.1), а следовательно, определяют расходы, которые должны быть предусмотрены для утилизации азота в случае, если его необходимо использовать в качестве разбавителя в способе получения изоцианатов в газовой фазе. В случае если допустимой степени чистоты азота соответствуют значения менее 99,9% об., может быть выбрано несколько методов

производства подобного азота. Преимуществом в случае допустимой степени чистоты азота менее 93% об. является возможность осуществления дистилляции при глубоком охлаждении в единственной колонне, в которой производят азот с содержанием кислорода 7% об. (фирма Linde AG: Kryogene Luftzerlegung, Entstehung und technische Entwicklung).

Кроме того, согласно уровню техники в качестве разбавителя можно использовать благородные газы, в связи с чем следует особо упомянуть аргон, который является наиболее дешевым благородным газом. Аргон аналогично азоту производят путем разделения воздуха, прежде всего путем дистилляции при глубоком охлаждении.

Поскольку температура кипения аргона всего на 3 К ниже точки кипения кислорода, производство обедненного кислородом аргона также возможно лишь благодаря реализации дополнительной стадии удаления кислорода, такой как селективная адсорбция, реакция с горячим металлом или катализируемое взаимодействие с водородом с образованием воды и последующая сушка. Хотя благодаря реализации указанной дополнительной стадии степень чистоты аргона, полученного методом дистилляции при глубоком охлаждении, и удается повысить с 98 до 99,999%, однако для этого требуются высокие расходы на дополнительные установки, а также на их эксплуатацию и содержание в исправном состоянии (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2001, издательство John Wiley & Sons, Inc., глава "Nobel Gases"). «Инертные» органические растворители с технически обычной степенью чистоты также содержат определенные количества растворенного кислорода. Следовательно, без реализации особых мероприятий в парах органических растворителей, которые согласно уровню техники можно использовать в качестве облегчающих испарение амина разбавителей, также присутствует кислород.

Специалистам известно, что кислород не обладает инертностью по отношению к аминам, а, напротив, может вступать с ними в быстрое и необратимое взаимодействие, которое сопровождается изменением окраски аминов. Так, например, в разделе [0002] европейского патента EP 0954549 B1 сообщается, что соединения, содержащие аминокгруппы, при контакте с кислородом в общем случае склонны к изменению окраски. В частности, орто-толуол-диамин, такой как 2,3-диаминотолуол или 3,4-диаминотолуол, уже непосредственно после воздействия воздуха приобретает темную окраску, в то время как другие амины, например анилин, хотя и отличаются стабильностью, однако с течением времени также темнеют. Содержащие аминокгруппы алифатические соединения при комнатной температуре с течением времени также изменяют окраску, однако согласно цитируемому патенту их окраска в общем случае изменяется с гораздо меньшей скоростью по сравнению с соединениями, содержащими ароматические аминокгруппы.

Таким образом, общий вывод, к которому специалисты приходят в результате анализа уровня техники, состоит в том, что в случае использования разбавителя с целью облегчение испарения амина разбавитель должен обладать чрезвычайно высокой степенью чистоты, прежде всего очень низким содержанием кислорода, поскольку в противном случае амин будет вступать в побочные реакции с кислородом.

Вытекающие из указанных выше ограничений недостатки состоят в том, что, с одной стороны, возрастают расходы, связанные с производством разбавителя, например азота или аргона, а также с контролем его качества, а с другой стороны, страдает гибкость способа получения изоцианатов в газовой фазе, поскольку необходимо иметь в распоряжении подлежащий использованию разбавитель с высокой степенью чистоты, что осуществимо лишь при высоких логистических затратах, определяемых

местонахождением производства подобного разбавителя.

С учетом вышеизложенного в основу настоящего изобретения была положена задача предложить способ получения изоцианатов путем взаимодействия соответствующих аминов с фосгеном в газовой фазе, согласно которому для облегчения перевода амина в газовую фазу может быть предусмотрено использование в процессе фосгенирования инертного вещества, требования к чистоте которого не должны негативно отражаться на экономической эффективности способа.

Неожиданно было обнаружено, что указанная задача может быть решена с помощью способа получения изоцианатов путем взаимодействия соответствующих аминов с фосгеном в газовой фазе, согласно которому:

(i) амин в паровом пространстве в присутствии от  $>0,10$  до  $25\%$  мас., предпочтительно от  $>0,10$  до  $10\%$  мас., особенно предпочтительно от  $>0,20$  до  $5,0\%$  мас. разбавителя, содержащего в пересчете на общую массу разбавителя и амина по меньшей мере одно инертное в процессе фосгенирования вещество, переводят в газовую фазу, и

(ii) полученный на стадии (i) газообразный поток, содержащий амин и разбавитель, в реакционном пространстве превращают с газообразным потоком фосгена в соответствующий изоцианат,

причем используемый на стадии (i) разбавитель содержит от  $90,0000$  до  $99,9999\%$  мас., предпочтительно от  $99,0000$  до  $99,9950\%$  мас., особенно предпочтительно от  $99,5000$  до  $99,9900\%$  мас. инертных в процессе фосгенирования веществ и от  $0,0001$  до  $10,0000\%$  мас., предпочтительно от  $0,0050$  до  $1,0000\%$  мас., особенно предпочтительно от  $0,0100$  и  $0,5000\%$  мас. кислорода, соответственно в пересчете на массу разбавителя, и причем молярное отношение амина к кислороду в паровом пространстве на стадии (i) составляет  $>1000:1$ , предпочтительно от  $1000:1$  до  $1000000:1$ , особенно предпочтительно от  $10000:1$  и  $50000:1$ .

Под превращением в газовой фазе подразумевают, что находящиеся в газообразном состоянии амины реагируют с образованием изоцианатов, причем в ходе указанной реакции по меньшей мере  $95,0\%$  мас., предпочтительно по меньшей мере  $98,0\%$  мас., особенно предпочтительно по меньшей мере  $99,0\%$  мас., еще более предпочтительно по меньшей мере  $99,9\%$  мас. всех имеющихся компонентов (эдуктов, продуктов, промежуточных продуктов, при необходимости присутствующих побочных продуктов и при необходимости присутствующих инертных веществ), соответственно в пересчете на их общую массу, в процессе их пропускания через реакционное пространство остаются в газовой фазе.

При этом под паровым пространством подразумевают пространство, в котором первичный амин переводят в газовую фазу. Паровое пространство находится в техническом устройстве, используемом для перевода жидкостей в газовую фазу, которым является испаритель. В наиболее простом случае паровое пространство идентично внутреннему пространству испарителя.

Под инертным в процессе фосгенирования веществом (ниже кратко называемым инертным веществом) в соответствии с настоящим изобретением подразумевают вещество, которое при температуре реакции находится в реакционном пространстве в газообразном состоянии и как таковое (то есть при недостижимой на практике  $100\%$ -процентной чистоте) предпочтительно вообще не реагирует с фигурирующими в ходе реакции соединениями (амином, фосгеном, промежуточными продуктами, побочными продуктами и целевыми продуктам) или реагирует с ними лишь в незначительной степени (то есть без нанесения измеримого ущерба способу). Инертное вещество совместно с содержащимися в нем примесями (как правило, только кислородом или

по меньшей мере преимущественно кислородом) образует разбавитель. Можно использовать также смеси нескольких инертных в процессе фосгенирования веществ.

При этом под реакционным пространством подразумевают пространство, в котором происходит газофазное взаимодействие первичного амина (соответственно промежуточных продуктов) с фосгеном, сопровождаемое образованием целевого изоцианата. Данное пространство начинается в точке первоначального смешивания эдуктов, а заканчивается в точке, которой соответствует прекращение действия предпосылок для протекания газофазного превращения первичного амина (соответственно промежуточных продуктов) с фосгеном в целевой изоцианат, например, вследствие обрыва реакции, реализуемого путем снижения температуры или «закалки» (см. ниже) и так далее.

Решение положенной в основу настоящего изобретения задачи является неожиданным прежде всего потому, что кислород, как хорошо известно, реагирует с аминами, а следовательно, ни в коем случае не является инертным соединением, соответственно не ведет себя инертно. Предложенное решение позволяет улучшить выполняемое в соответствии с уровнем техники газофазное фосгенирование, поскольку согласно изобретению при переводе амина в газовую фазу в качестве разбавителя можно использовать вещество, которое обладает более низкой степенью чистоты (то есть более высоким содержанием кислорода) по сравнению с веществами, до сих пор используемыми для подобного разбавления, благодаря чему возрастает экономическая эффективность способа. Кроме того, решение положенной в основу настоящего изобретения задачи является неожиданным, поскольку известно, что кислород реагирует также с являющимся продуктом реакции изоцианатом, а следовательно, не ведет себя инертно по отношению к продукту реакции. Следовательно, предлагаемый в изобретении разбавитель является смесью подлинно инертных веществ с незначительными количествами кислорода.

Таким образом обнаружено, что хотя кислород, присутствующий в паровом пространстве в незначительных количествах, составляющих менее тысячных долей от количества амина, в соответствии с уровнем техники и реагирует с амином чрезвычайно быстро, однако подобная реакция оказывает лишь незначительное воздействие на способ получения изоцианатов в газовой фазе.

В случае если мольное количество кислорода, содержащегося в потоке газообразного амина, составляет менее тысячной доли от мольного количества испарившегося амина, взаимодействие кислорода с амином сопровождается образованием мономерных и бинарных продуктов окисления, температура кипения которых незначительно превышает точку кипения исходного амина (то есть лишь на несколько градусов Кельвина, в общем случае не более чем на 20 К, предпочтительно не более чем на 10 К, особенно предпочтительно не более чем на 5 К). Таким образом, мономерные и бинарные продукты окисления остаются в газовой фазе и вместе с потоком амина поступают в используемое для газофазного фосгенирования реакционное пространство. В указанном реакционном пространстве мономерные и бинарные продукты окисления реагируют с фосгеном с частичным образованием хлорсодержащих побочных продуктов, которые обладают более высокой температурой кипения по сравнению с соответствующим изоцианатом, в связи с чем эти побочные продукты, образующиеся из мономерных и бинарных продуктов окисления, остаются в так называемом высококипящем остатке изоцианатного способа. Следовательно, присутствие небольших количеств кислорода обуславливает незначительное снижение выхода в пересчете на амин и незначительное повышение образования остатка изоцианатного способа, однако



не оказывает негативного влияния на испарение амина или подачу газообразного амина в реакционное пространство. Подобные незначительные потери выхода в экономическом отношении более чем достаточно компенсируются более благоприятными условиями приобретения инертного вещества и, в случае при  
5 необходимости выполняемой рециклизации, его меньшим потреблением.

В случае если мольное количество кислорода, содержащегося в потоке испаренного амина, больше или равно тысячной доле от мольного количества испаренного амина, взаимодействие кислорода с амином сопровождается образованием как мономерных и бинарных продуктов окисления, так и высококипящих олигомерных продуктов  
10 окисления. Содержание олигомерных продуктов окисления, включая дегтеобразные продукты, тем выше, чем больше кислорода содержится в газообразном амине.

Температура кипения олигомерных продуктов окисления значительно выше точки кипения исходного диамина. Вследствие этого может происходить их конденсация и забивка трубопроводов, через которые пропускают газообразные амины. Забивка  
15 трубопроводов или потери давления, обусловленные уменьшением поперечного сечения трубопровода, оказывают весьма сильное негативное влияние на срок эксплуатации газофазного реактора и возможность применения способа для получения изоцианатов в газовой фазе, а следовательно, указанные явления следует считать чрезвычайно

критичными факторами. К тому же усиливающееся окисление амина может  
20 сопровождаться образованием воды в качестве продукта окисления. Присутствие воды при осуществлении реакции фосгенирования также является нежелательным, поскольку это может приводить к деструкции фосгена с выделением хлороводорода, а следовательно, негативно влиять на заданную внутри реакционного пространства стехиометрию. Кроме того, следствием присутствия воды являются потери фосгена.

Присутствие воды при осуществлении реакции фосгенирования нежелательно также в  
25 связи с опасностью коррозии, возникающей в том случае, если не используют особенно высококачественные (а следовательно, дорогие) конструкционные материалы.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения с целью газофазного фосгенирования амин переводят в газовую фазу по меньшей мере в одном  
30 паровом пространстве в присутствии содержащего инертное вещество разбавителя и при этом нагревают его до температуры от 200 до 600°C, предпочтительно от 200 до 500°C, особенно предпочтительно от 250 до 450°C, после чего направляют в реакционное пространство. Согласно изобретению при этом используют разбавитель, который содержит от 90,0000 до 99,9999% мас., предпочтительно от 99,0000 до 99,9950% мас.,

особенно предпочтительно от 99,5000 до 99,9900% мас. инертных в процессе  
35 фосгенирования веществ и от 0,0001 до 10,0000% мас., предпочтительно от 0,0050 до 1,0000% мас., особенно предпочтительно от 0,0100 до 0,5000% мас. кислорода, соответственно в пересчете на массу разбавителя. В случае использования смеси нескольких инертных веществ (например, азота с благородным газом) указанные выше  
40 массовые содержания инертного вещества относятся к сумме всех инертных веществ.

Содержание используемого разбавителя в пересчете на общую массу амина и разбавителя составляет от 0,10 до 25% мас., предпочтительно от 0,10 до 10% мас., особенно предпочтительно от 0,20 до 5,0% мас., причем молярное отношение амина к кислороду составляет >1000:1 и предпочтительно находится в интервале от 1000:1 до  
45 1000000:1, особенно предпочтительно от 10000:1 до 50000:1. При этом соответствующих технических эффектов достигают в случае соблюдения нижних пределов молярного отношения амина к кислороду (следствием слишком низкого отношения амина к кислороду являются указанные выше негативные воздействия), тогда как в случае

соблюдения верхних пределов молярного отношения амина к кислороду достигают соответствующих экономических эффектов (следствием слишком высокого отношения амина к кислороду является несоразмерное повышение цены разбавителя, за исключением случая, если очень высокого отношения амина к кислороду стремятся

5 достичь путем значительного сокращения количества разбавителя, что, однако, не может быть безграничным, поскольку облегчение испарения при концентрации разбавителя ниже определенного предельного значения, которому в общем случае соответствует около 0,10% мас., в пересчете на общую массу разбавителя и подлежащего испарению амина, не представляется возможным).

10 Пригодными при этом, с одной стороны, являются, например, инертные вещества, которые находятся в газообразном состоянии уже при комнатной температуре, то есть, например, азот, благородные газы, такие как гелий или аргон, и другие газы, в частности диоксид углерода. С другой стороны, (менее предпочтительно) пригодными являются инертные вещества, которые находятся в газообразном состоянии лишь при

15 температурах выше комнатной, то есть, например, ароматические соединения, такие как хлорбензол, хлортолуол (о-, м- и п-изомеры), дихлорбензол (о-, м- и п-изомеры), толуол, ксилол (о-, м- и п-изомеры), хлорнафталин (все его изомеры) или декагидронафталин. Особенно предпочтительным представителем группы веществ, находящихся в газообразном состоянии уже при комнатной температуре, является азот,

20 поскольку он очень хорошо соответствует критериям химической инертности и при этом гораздо более экономичен по сравнению с благородными газами.

Предпочтительными представителями группы веществ, находящихся в газообразном состоянии лишь при температурах выше комнатной, являются вещества, которые используют также в качестве растворителя в процессе. При этом особенно

25 предпочтительными являются хлорбензол и дихлорбензол. Наиболее предпочтительным из всех возможных инертных веществ является азот.

В особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения используют разбавитель, который содержит инертное вещество, находящееся в газообразном состоянии уже при комнатной температуре, предпочтительно азот, гелий

30 или аргон, особенно предпочтительно азот. Помимо инертного вещества разбавитель содержит также по меньшей мере кислород, концентрация которого в пересчете на массу разбавителя составляет от 0,0001 до <10,0000% мас., предпочтительно от 0,0050 до 1,0000% мас., особенно предпочтительно от 0,0100 до 0,5000% мас. В связи с допустимостью низкой степени чистоты разбавителя, составляющей лишь >90,0000%,

35 предпочтительно >99,0000%, особенно предпочтительно >99,5000%, разбавитель можно производить более дешевым методом, что обуславливает сокращение соответствующих транспортных расходов и повышение экономической эффективности способа получения изоцианатов. Разбавители, которые обладают более низкой степенью чистоты, помимо кислорода часто содержат также другие вещества, которые необязательно представляют

40 собой помеху для испарения амина. Так, например, азот с пониженной степенью чистоты может содержать также аргон, гелий и воду.

В соответствии с предлагаемым в изобретении способом содержание кислорода в подлежащем использованию разбавителе предпочтительно определяют до его подачи в паровое пространство. Речь при этом идет также об ознакомлении потребителей с

45 сертификатами анализа разбавителей, выполненного фирмами-поставщиками последних, что относится к случаю приобретения разбавителей изготовителем изоцианата без выполнения собственного анализа. В случае если в качестве разбавителя используют кислородсодержащие газы, такие как азот или аргон, предпочтительно азот, содержание

кислорода в разбавителе предпочтительно определяют известным специалистам методом оперативного газохроматографического анализа.

В случае если анализ содержания кислорода в разбавителе показывает, что подача данного разбавителя в паровое пространство с первоначально заданным расходом при данном расходе амина приводила бы к молярному отношению амина к кислороду ниже 1000:1, предпочтительно ниже 10000:1, существуют следующие технические возможности корректирования ситуации.

а) Сокращение расхода разбавителя при соблюдении граничного условия, в соответствии с которым минимальное содержание разбавителя в паровом пространстве, составляющее  $>0,10\%$  мас., в пересчете на общую массу амина и разбавителя, не уменьшается ниже указанного значения. Таким образом, в соответствии с данным вариантом молярное отношение амина к кислороду на стадии (i) (перевода амина в газовую фазу) в паровом пространстве, составляющее  $>1000:1$  и предпочтительно находящееся в интервале от 1000:1 до 1000000:1, особенно предпочтительно от 10000:1 до 50000:1, обеспечивают благодаря сокращению абсолютного расхода подаваемого в паровое пространство разбавителя (см. также пример 3).

Или

б) Смешивание партии разбавителя, который обладает слишком низкой чистотой, с другой партией более чистого разбавителя в таком соотношении, чтобы с соответствующей смесью в паровое пространство поступал разбавитель с первоначально заданным расходом без уменьшения минимального молярного отношения амина к кислороду ниже 1000:1. Таким образом, в соответствии с данным вариантом используемый на стадии (i) (перевода амина в газовую фазу) разбавитель является смесью разных партий разбавителя с разным содержанием кислорода. Партия чистого разбавителя может быть получена, например, путем рекуперирования и возвращения уже пропущенного через реакционное пространство разбавителя, содержащийся в котором кислород был устранен в результате взаимодействия с амином или другими присутствующими в реакционной смеси веществами.

В качестве испарителя для испарения амина в принципе можно использовать любые пригодные испарители. Предпочтительно можно использовать кожухотрубные теплообменники, пластинчатые теплообменники или испарители с падающей пленкой, при необходимости снабженные контуром циркуляции. Можно использовать также микротеплообменники или микроиспарители, описанные, например, в международной заявке WO 2005/016512 A или немецкой заявке на патент DE 10 2005 036870 A1.

Предпочтительно используют системы испарения в виде испарителей с падающей пленкой, через которые при высокой эффективности циркуляции пропускают небольшой рабочий объем. Кроме того, предпочтительно используют систему испарения в виде испарителя с непрерывной выгрузкой жидкости.

Реализуемый согласно изобретению перевод аминов в газовую фазу первоочередное значение имеет для газофазного фосгенирования аминов до соответствующих изоцианатов. Однако рассуждения относительно чистоты разбавителя в принципе могут быть перенесены также на иные сферы применения испарения амина. В случае толуилендиамина иные сферы применения испарения амина включают, например, испарение с целью дистилляции, например разделения орто- и мета- изомеров толуилендиамина или дистилляционного выделения остаточного толуилендиамина. Другие сферы применения испарения толуилендиамина могут включать также применение лишь при частичном испарении толуилендиамина, например при удалении растворенных газов, например аммиака, посредством инертного газа. Частичное

испарение относится также к хранению и транспортировке толуилендиамин в расплавленном состоянии, при которых инертные газы можно использовать для защиты от внешней среды.

5 В соответствии с предлагаемым в изобретении способом как испарение амина, так и при необходимости реализуемый перегрев можно выполнять одноступенчато, однако указанные процессы можно осуществлять также многоступенчато. После пропускания через первый, соответственно при необходимости единственный перегреватель паробразный поток амина можно пропускать через каплеотделитель. В качестве альтернативы паробразный поток амина можно пропускать через каплеотделитель уже после испарителя.

10 Средний промежуток времени (время пребывания) от момента выхода паробразного потока амина из парового пространства до его поступления в реакционное пространство составляет более 0,01 секунд, предпочтительно более 0,1 секунд, в частности предпочтительно более 0,5 секунд. Время пребывания до поступления указанного потока в реакционное пространство предпочтительно не превышает 60 секунд. Указанного времени пребывания при заданных температурах испарения достаточно для полного превращения кислорода, содержащегося в подаваемом на испарение инертном разбавителе, с амином.

15 Испарители и/или перегреватели, используемые для создания паробразного потока амина, а также трубопроводы для подачи последнего в газофазный реактор могут быть выполнены из любого металлического материала, например стали, специальной стали, титана, сплава Хастеллой, сплава Инконель или других металлических сплавов.

20 Взаимодействие первичного амина с фосгеном осуществляют по меньшей мере в одном упорядоченном в реакторе реакционном пространстве. Под реакционным пространством подразумевают пространство, в котором происходит газофазное взаимодействие первичного амина (соответственно промежуточных продуктов) с фосгеном с образованием целевого изоцианата. Под реактором подразумевают техническое устройство, которое включает реакционное пространство. При этом реактор может включать также несколько реакционных пространств. Наряду с этим могут быть последовательно или параллельно соединены несколько реакторов, каждый из которых включает одно или несколько реакционных пространств.

25 Предлагаемый в изобретении способ в принципе применим для осуществления в реакционном пространстве и реакторе с любыми геометрическими параметрами.

30 В другом предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа непосредственно после реактора с реакционным пространством, в котором после смешивания эдуктов достигают превращения аминокрупп в изоцианатные группы, степень которого составляет 80,0%, предпочтительно 90,0%, особенно предпочтительно 99,0%, еще более предпочтительно 99,5%, следует другое, вращательно-симметричное реакционное пространство с постоянной и/или возрастающей площадью поперечного сечения, через которое проходит поток.

35 Предлагаемый в изобретении способ в принципе применим для осуществления газофазного фосгенирования в любом режиме. Предпочтительным является описанный в европейской заявке на патент EP 1935876 A1 адиабатический режим. Однако предлагаемый в изобретении способ применим также и для его реализации в изотермическом режиме.

45 Выбранное время пребывания реагентов, необходимое для превращения аминокрупп с фосгеном в изоцианат, в зависимости от типа используемого амина, температуры инициирования, в некоторых случаях наблюдаемого в реакционном пространстве

адиабатического повышения температуры, молярного отношения используемого амина к фосгену, типа и количества по меньшей мере одного инертного вещества, а также выбранного давления реакции предпочтительно составляет от 0,05 до 15 секунд.

В соответствии с предлагаемым в изобретении способом фосген предпочтительно используют в избытке по отношению к подлежащим превращению аминогруппам. Молярное отношение фосгена к аминогруппам предпочтительно составляет от 1,1:1 до 20:1, особенно предпочтительно от 1,2:1 до 5:1. Фосген нагревают до температуры от 200 до 600°C и после при необходимости выполняемого разбавления инертным газом, таким как азот, гелий или аргон, или парами инертного растворителя, например парами незамещенных или замещенных галогеном ароматических углеводородов, например, таких как хлорбензол или дихлорбензол, направляют в реакционное пространство. В случае если фосген также смешивают с разбавителем, последний должен обладать как можно более низким содержанием кислорода (как правило, более низким по сравнению с содержанием кислорода в разбавителе амина), поскольку присутствие кислорода в фосгене может приводить к образованию осадка в реакционном пространстве или даже к образованию способных взрываться смесей после осуществления так называемой закалки (см. ниже). В связи с этим для разбавления фосгена предпочтительно используют рециклизуемое, а следовательно, не содержащее кислорода инертное вещество.

После выполненной в реакционном пространстве реакции фосгенирования газообразную реакционную смесь, которая предпочтительно содержит по меньшей мере изоцианат, фосген, инертное вещество, а также хлороводород, предпочтительно освобождают от образовавшегося изоцианата. Соответствующий процесс можно осуществлять, например, подвергая непрерывно выходящую из реакционного пространства реакционную смесь конденсации в инертном растворителе, как было рекомендовано для других процессов газофазного фосгенирования в европейской заявке на патент EP 0749958 A1.

Однако конденсацию согласно изобретению предпочтительно осуществляют следующим образом: реакционное пространство, используемое в соответствии с предлагаемым в изобретении способом, имеет по меньшей мере одну зону, в которую с целью прекращения превращения используемых аминов и фосгена в соответствующие изоцианаты впрыскивают один или несколько потоков пригодных жидкостей («закалочных жидкостей»). Как известно из европейской заявки на патент EP 1403248 A1, это позволяет быстро охладить газовые смеси без использования холодных поверхностей.

В особенно предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа со стадией закалки объединяют по меньшей мере одну зону (зону охлаждения), например, описанную в европейской заявке на патент EP 1403248 A1. В особенно предпочтительном варианте используют несколько зон охлаждения. Со стадией закалки предпочтительно объединяют и эксплуатируют по меньшей мере две подобные зоны охлаждения. Исполнение и эксплуатация подобных зон описаны в европейской заявке на патент EP 1935875 A1.

Вместо объединения со стадией закалки по меньшей мере одной зоны охлаждения реактора, описанного в европейской заявке на патент EP 1935875 A1, возможным является также соответствующее объединение со стадией закалки зон охлаждения нескольких реакторов. Однако предпочтительным является объединение со стадией закалки реактора, имеющего по меньшей мере одну зону охлаждения.

Растворы, соответственно смеси, после стадии конденсации, соответственно закалки,

предпочтительно подвергают дистилляционной переработке, в результате которой получают изоцианат, который обладает требуемой степенью чистоты.

Газовую смесь, выходящую со стадии конденсации, соответственно закалки, предпочтительно освобождают от остаточного изоцианата в последовательно  
5 присоединенной системе очистки посредством пригодной промывочной жидкости, а затем известным методом предпочтительно освобождают от избыточного фосгена. Данный процесс можно осуществлять посредством охлаждаемой ловушки, путем абсорбции инертным растворителем (например, хлорбензолом или дихлорбензолом)  
10 или путем адсорбции и гидролиза на активированном угле. Газообразный хлороводород со стадии рекуперации фосгена можно известными методами рециклировать с целью рекуперации хлора, необходимого для синтеза фосгена. Промывочную жидкость, образующуюся после ее использования для абсорбционной очистки, затем предпочтительно по меньшей мере частично можно использовать в качестве закалочной жидкости для охлаждения газовой смеси в соответствующей зоне реакционного  
15 пространства.

В случае если в качестве разбавителя использовали инертный газ, а не пары инертного растворителя, инертный газ совместно с газообразным хлороводородом проходит через стадии конденсации, соответственно закалки, а также при необходимости последовательно подключенную стадию очистки газов и рекуперацию фосгена.  
20 Газообразный хлороводород можно выделять, например, путем абсорбции водой и возвращать в используемый для испарения инертный газ. В предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа указанный поток инертного газа, при необходимости после сушки, а также при необходимости после деструкции оставшихся следов фосгена, можно возвращать в паровое пространство для облегчения  
25 перевода амина в газовую фазу. При этом указанный поток инертного газа не содержит кислорода, поскольку первоначально имевшийся кислород уже прореагировал с амином перед реактором для газофазного фосгенирования. Возможные потери инертного газа можно компенсировать путем добавления свежего разбавителя, который предпочтительно содержит такой же инертный газ, причем используемый для подобной компенсации свежий разбавитель может обладать высоким содержанием кислорода  
30 (до 10% мас.), поскольку указанный газовый поток разбавляют не содержащим кислорода рециклизованным газом. В любом случае содержание кислорода в используемом в качестве разбавителя инертном газе необходимо устанавливать таким образом, чтобы было соблюдено предлагаемое в изобретении молярное отношение  
35 амина к кислороду >1000:1, предпочтительно от 1000:1 до 1000000:1, особенно предпочтительно от 10000:1 до 50000:1. Таким образом, в данном варианте осуществления изобретения используемый на стадии (i) (перевода амина в газовую фазу) разбавитель по меньшей мере частично содержит инертное вещество, рециклизованное со стадии (ii) превращения в изоцианат.

40 В соответствии с предлагаемым в изобретении способом предпочтительно используют первичные амины, которые можно переводить в газовую фазу в основном без деструкции.

Примерами предпочтительных алифатических, соответственно циклоалифатических аминов являются 1,4-диаминобутан, 1,6-диаминогексан, 1,11-диаминоундекан, 1-амино-  
45 3,5,5-триметил-3-аминаметилциклогексан (изофорондиамин), 4,4'-диаминодициклогексилметан и 4,4'-диаминодициклогексилпропан-2,2. Однако особенно предпочтительными являются диамины указанного выше типа только с алифатически или циклоалифатически присоединенными аминогруппами, такие как изофорондиамин,

гексаметилендиамин и бис(п-аминоциклогексил)метан (РАСМ 20).

Примерами предпочтительных ароматических аминов являются толуилендиамин, в частности 2,4-толуилендиамин, 2,6-толуилендиамин и их смеси, диаминобензол, нафтилендиамин, а также 2,2'-метилден-дифенилдиамин, 2,4'-метилдендифенилдиамин, 4,4'-метилдендифенил-диамин и смеси этих изомеров. Особенно предпочтительным ароматическим амином является толуилендиамин, прежде всего 2,4-толуилендиамин, 2,6-толуилендиамин и их смеси. Еще более предпочтительными являются смеси 2,4-толуилендиамина с 2,6-толуилендиамином с соотношением указанных изомеров 80/20 и 65/35.

#### Примеры

##### Общие условия выполнения примеров

В качестве разбавителя используют подвергнутый сушке воздух, а также азот с варьируемой степенью чистоты из четырех разных источников:

пример 1: степень чистоты >99,999% (<0,0001% мас. кислорода),

пример 2: степень чистоты 99,32% (0,68% мас. кислорода),

примеры 3 и 4: степень чистоты 98,09% (1,91% мас. кислорода),

пример 5: степень чистоты 92,12% (7,88% мас. кислорода),

пример 6: подвергнутый сушке воздух (78% мас. азота, 22% мас. кислорода).

Указанные разбавители подлежат использованию для испарения смеси изомеров толуилендиамина, состоящей из 80,3% 2,4-толуилендиамина и 19,7% 2,6-

толуилендиамина. Для этого около 100 г смеси изомеров толуилендиамина точно взвешивают в круглодонной колбе объемом 250 мл, которая соединена с

функционирующей при пониженном давлении дистилляционной аппаратурой, состоящий из насадки Райтмейера, мостика и охлаждаемого дистилляционного приемника. В

круглодонную колбу введен капилляр для пропускания воздуха или газа, причем нижний конец капилляра располагается непосредственно над уровнем жидкой смеси изомеров толуилендиамина. Через указанный капилляр в обогреваемую тепловым пистолетом

круглодонную колбу вводят разбавитель с расходом 4 л/ч, соответственно 10 л/ч (при давлении 1013 гПа и температуре 20°C). Образующиеся пары толуилендиамина

совместно с разбавителем при абсолютном давлении 100 мбар поступают через насадку Райтмейера и мостик в дистилляционный приемник, в котором осуществляют их

конденсацию и улавливание. Дистилляцию выполняют до тех пор, пока не завершится полное испарение загруженного в круглодонную колбу толуилендиамина. Испарение

при установившемся абсолютном давлении 100 мбар заканчивается по истечении промежутка времени, составляющего от 16 до 17 минут, о чем свидетельствует также

внутренняя температура в круглодонной колбе, превышающая 180°C. По длительности дистилляции и известному объемному расходу разбавителя можно вычислить молярное

количество кислорода, вступившего в контакт с парами толуилендиамина.

В случае если вследствие контакта кислорода с парами толуилендиамина образуются продукты окисления, температура кипения которых не существенно превышает точку

кипения смеси изомеров толуилендиамина, указанные продукты достигают дистилляционного приемника, причем их содержание может быть определено путем

отгонки хвостовой фракции уловленного дистиллята.

В случае если вследствие контакта кислорода с парами толуилендиамина образуются продукты окисления, температура кипения которых значительно превышает точку

кипения смеси изомеров толуилендиамина, указанные продукты остаются в круглодонной колбе, соответственно в насадке Райтмейера, и могут быть определены путем взвешивания.

Пример 1 (сравнительный: содержание кислорода в разбавителе  $<0,0001\%$  мас.; молярное отношение амина к кислороду  $>1000:1$ )

В процессе 17-минутной дистилляции 101,6 г смеси изомеров толуилендиамина (0,83 моля) к парам толуилендиамина добавляют 10 л/ч используемого в качестве разбавителя азота. Содержание кислорода в азоте составляет 0,62 части на млн, что соответствует его содержанию в азоте, используемом согласно уровню техники для газофазного фогенирования, которое составляет менее  $0,0001\%$  мас., соответственно менее 1 части на млн. Следовательно, количество вводимого кислорода пренебрежимо мало, соответственно молярное отношение смеси изомеров толуилендиамина к кислороду значительно превышает 1000:1.

Количество остатка в круглодонной колбе составляет 1300 мг, тогда как в дистилляционном приемнике количество остатка составляет 70 мг.

Пример 2 (согласно изобретению: содержание кислорода в разбавителе  $>0,0001\%$  мас.; молярное отношение амина к кислороду  $>1000:1$ )

Данный пример выполняют аналогично примеру 1. В процессе 16,25-минутной дистилляции 109,4 г смеси изомеров толуилендиамина (0,90 моль) используют 10 л/ч азота с содержанием кислорода  $0,68\%$  мас. Расчетное молярное отношение амина к кислороду составляет 1173:1. Количество остатка в круглодонной колбе составляет 1286 мг, тогда как количество остатка в дистилляционном приемнике составляет 73 мг. Эти показатели практически идентичны примеру 1, следовательно, выход аналогичен выходу, достигаемому в случае использования чистого азота.

Пример 3 (согласно изобретению: содержание кислорода в разбавителе  $>0,0001\%$  мас.; молярное отношение амина к кислороду  $>1000:1$  - сокращение абсолютного расхода разбавителя)

Данный пример выполняют аналогично примеру 1. В процессе 16,25-минутной дистилляции 106,2 г смеси изомеров толуилендиамина (0,87 моль) используют всего 4 л/ч азота, содержащего  $1,91\%$  мас. кислорода. Благодаря меньшему расходу разбавителя расчетное молярное отношение амина к кислороду по-прежнему превышает 1000:1, а именно составляет 1010:1. Количество остатка в круглодонной колбе составляет 1296 мг, тогда как в дистилляционном приемнике количество остатка составляет 72 мг. Оба показателя столь же низки, как и при использовании чистого азота в примере 1.

Пример 4 (сравнительный пример: содержание кислорода в разбавителе  $>0,0001\%$  мас.; молярное отношение амина к кислороду  $<1000:1$ )

Данный пример выполняют аналогично примеру 1. В процессе 17-минутной дистилляции 105,6 г смеси изомеров толуилендиамина (0,86 моль) используют 10 л/ч азота, содержащего  $1,91\%$  мас. кислорода. Расчетное молярное отношение амина к кислороду в данном примере составляет 384:1. Количество остатка в круглодонной колбе составляет 1408 мг, тогда как в дистилляционном приемнике количество остатка составляет 81 мг. Оба показателя гораздо выше, чем в примерах 1-3, что в случае промышленной реализации проявлялось бы в заметной потере выхода. Данный пример показывает, что изменение молярного отношения смеси изомеров толуилендиамина к кислороду до значений, составляющих менее 1000:1, оказывает негативное влияние на выход.

Пример 5 (сравнительный пример: содержание кислорода в разбавителе  $>0,0001\%$  мас.; молярное отношение амина к кислороду  $<1000:1$ )

Данный пример выполняют аналогично примеру 1. В процессе 17-минутной дистилляции 106,0 г смеси изомеров толуилендиамина (0,87 моль) используют 10 л/ч азота, содержащего  $7,88\%$  мас. кислорода. Расчетное молярное отношение амина к



кислороду составляет 93:1. Количество остатка в круглодонной колбе составляет 1393 мг, тогда как в дистилляционном приемнике количество остатка составляет 91 мг. Оба показателя гораздо выше, чем в примерах 1-3, что в случае промышленной реализации проявлялось бы в заметной потере выхода. Количество остатка в дистилляционном приемнике (содержание продуктов окисления, температура кипения которых незначительно превышает точку кипения смеси изомеров толуилендиамин) на 30% выше по сравнению с примером 1, что при промышленном осуществлении подобной технологии помимо потерь выхода приводило бы к ускоренной забивке трубопроводов, используемых для пропускания паров толуилендиамина.

Пример 6 (сравнительный пример: содержание кислорода в разбавителе 22% мас.; молярное отношение амина к кислороду <1000:1)

В процессе 17-минутной дистилляции 112,5 г смеси изомеров толуилендиамина (0,92 моль) к парам толуилендиамина добавляют 10 л/ч подвергнутого сушке воздуха, используемого в качестве разбавителя. Расчетное молярное отношение амина к кислороду составляет 37:1. Это обуславливает образование продуктов окисления, температура кипения которых несущественно превышает точку кипения смеси изомеров толуилендиамина, а следовательно, приводит к значительному изменению окраски уловленной в дистилляционном приемнике смеси изомеров толуилендиамина. Кроме того, это приводит к образованию остающихся в круглодонной колбе продуктов окисления, которые обладают гораздо более высокой температурой кипения.

Количество остатка в круглодонной колбе составляет 1477 мг, тогда как в дистилляционном приемнике количество остатка составляет 113 мг. По сравнению с примером 1 в случае круглодонной колбы (продукты окисления со значительно более высокой температурой кипения, чем точка кипения смеси изомеров толуилендиамина) это означает прирост 13%, а в случае дистилляционного приемника (продукты окисления, температура кипения которых незначительно превышает точку кипения смеси изомеров толуилендиамина) прирост 61%. Существенное усиление образования продуктов окисления, температура кипения которых незначительно превышает точку кипения смеси изомеров толуилендиамина, при промышленном осуществлении соответствующей технологии помимо потерь выхода приводило бы к ускоренной забивке трубопроводов, используемых для пропускания паров толуилендиамина.

В таблице 1 приведены полученные в примерах 1-6 результаты, которые показывают, каким образом образование продуктов окисления с температурой кипения, которая близка к точке кипения смеси изомеров толуилендиамина, соответственно значительно превышает ее, зависит от отношения смеси изомеров толуилендиамина к кислороду в процессе дистилляции.

Пример	Молярное отношение смеси изомеров толуилендиамина к кислороду	Расход разбавителя [л/ч]	Содержание кислорода в разбавителе [% мас.]	Остаток в дистилляционном кубе [мг]	Остаток в дистилляте [мг]
1	>>1000	10	<0,0001	1302	70
2	1173	10	0,68	1286	73
3	1010	4	1,91	1296	72
4	384	10	1,91	1408	81
5	93	10	7,88	1393	91
6	37	10	22	1477	113

## Формула изобретения

### 1. Способ получения ароматических диизоцианатов путем взаимодействия

соответствующих первичных диаминов с фосгеном в газовой фазе, в котором:

(i) амин в паровом пространстве в присутствии от  $>0,10$  до 25 мас.% разбавителя, в пересчете на общую массу разбавителя и амина, переводят в газовую фазу, и

5 (ii) полученный на стадии (i) газообразный поток, содержащий амин и разбавитель, в реакционном пространстве превращают с газообразным потоком фосгена в соответствующий изоцианат,

отличающийся тем, что используемый на стадии (i) разбавитель содержит от 98,09 до 99,9950 мас.% инертных в процессе фосгенирования веществ и от 0,0050 до 1,91 мас.% кислорода, соответственно в пересчете на массу разбавителя, и

10 причем молярное отношение амина к кислороду в паровом пространстве на стадии (i) находится в интервале от 1000:1 до 1000000:1.

2. Способ по п.1, в котором амин на стадии (i) переводят в газовую фазу в присутствии от  $>0,10$  до 10 мас.% разбавителя, содержащего от 99,0000 до 99,9950 мас.% инертных в процессе фосгенирования веществ и между 0,0050 и 1,0000 мас.% кислорода, 15 соответственно в пересчете на массу разбавителя, и причем молярное отношение амина к кислороду в паровом пространстве находится в интервале от 1000:1 до 1000000:1.

3. Способ по п.1, в котором амин на стадии (i) переводят в газовую фазу в присутствии от  $>0,20$  до 5,0 мас.% разбавителя, содержащего от 99,5000 до 99,9900 мас.% инертных в процессе фосгенирования веществ и между 0,0100 и 0,5000 мас.% кислорода, 20 соответственно в пересчете на массу разбавителя, причем молярное отношение амина к кислороду в паровом пространстве находится в интервале от 10000:1 до 50000:1.

4. Способ по п.1, в котором соблюдение молярного отношения амина к кислороду от 1000:1 до 1000000:1 на стадии (i) в паровом пространстве достигают путем сокращения абсолютного расхода подаваемого в паровое пространство разбавителя.

25 5. Способ по одному из пп.1-4, в котором по меньшей мере часть используемого на стадии (i) разбавителя содержит инертное вещество, рециклизованное после выполненного на стадии (ii) превращения в изоцианат.

6. Способ по одному из пп.1-4, в котором амином является толуилендиамин.

30 7. Способ по одному из пп.1-4, в котором инертным в процессе фосгенирования веществом является азот.

35

40

45