



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월06일
 (11) 등록번호 10-1337846
 (24) 등록일자 2013년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 263/10 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-0072449
 (22) 출원일자 2006년08월01일
 심사청구일자 2011년08월01일
 (65) 공개번호 10-2007-0016072
 (43) 공개일자 2007년02월07일
 (30) 우선권주장
 10 2005 036 870.0 2005년08월02일 독일(DE)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20050022940 A1*
 JP2005179361 A*
 JP2003192658 A
 US20040026813 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 바이엘 머티리얼사이언스 아게
 독일 51368 레버쿠젠
 (72) 발명자
 잔데르스, 요셉
 독일 데-51375 레버쿠젠 쿨만스베크 15
 브뤼머, 한노
 독일 데-40237 뒤셀도르프 슈만스트라쎄 90
 (뒤편에 계속)
 (74) 대리인
 김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 **기상 포스겐화 방법**

(57) 요약

본 발명은 아민을 기화시키기 위해 특정 형태의 열교환기를 사용하는, 기상에서의 아민의 포스겐화 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

라웨, 외르크

독일 테-41541 도르마겐 파울-취스겐-스트라쎄 14

쵸카, 베른트

독일 테-50733 쾰른 엠 파르크페에텔 9

아이히만, 마르쿠스

독일 테-40545 뒤셀도르프 브랑다모르스트라쎄 4

하베르캄프, 페레나

독일 테-51467 베르기쉬 글라트바흐 임 노이엔 켈트 33

특허청구의 범위

청구항 1

- a. 아민에 대한 단위 부피 당 $1,000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 이상의 열전달 면적, 및
 - b. 아민의 흐름에 대해 1,000 내지 10,000 μm 의 수력 직경을 갖는 채널
- 을 갖는 하나 이상의 열교환기를 아민의 액상 가열, 기화 및(또는) 기상 과열에 사용하여 기상에서 아민을 포스겐화하는 것을 포함하는, 이소시아네이트의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 수력 직경이 2,000 내지 5,000 μm 이고 각 채널 길이가 10 내지 400 cm인 채널을 갖는 하나 이상의 적층 채널 마이크로 열 교환기 또는 밀리 채널 튜브형 열교환기 유형을 포함하는 열 교환기를 통해 아민을 유동시키는 것인, 이소시아네이트의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 채널의 단위 부피 당 열교환기의 열전달 면적이 1×10^3 내지 $1 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 아민을 유동시키는 열교환기의 채널이 내부구조물을 함유하는 것인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 가열 매질을 전달하기 위한 열교환기의 채널 또는 공간이 내부구조물을 함유하는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 가열 매질을 전달하기 위한 열교환기의 채널 또는 공간이 내부구조물을 함유하는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 가열 및(또는) 기화를 위한 열교환기 내 아민의 평균 체류 시간이 각각의 경우에 0.01 내지 10 초인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 기상 과열을 위한 열교환기 내 아민의 평균 체류 시간이 0.0005 내지 1 초인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 기상 과열을 위한 열교환기 내 아민의 평균 체류 시간이 0.0005 내지 1 초인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 아민을 반응기에 투입하기 전에 800 내지 1,600 mbar의 (절대) 압력에서 280 내지 350 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 가열하는 방법.

청구항 12

제1항, 및 제3항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 포스겐을 포스겐화를 위한 열교환기에 투입하기 전에 700 내지 1,500 mbar의 (절대) 압력에서 280 내지 330 $^{\circ}\text{C}$ 의 포스겐 스트림의 온도로 가열하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 포스겐을 포스겐화될 아미노기 당 60 내지 170%의 몰 과량으로 사용하는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 이소포론디아민 (IPDA), 헥사메틸렌디아민 (HDA), 비스(p-아미노시클로헥실)메탄 (PACM 20) 또는 1,8-디아미노-4-(아미노메틸)옥탄 (트리아미노노난)이 아민인 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

종래기술의 문헌 정보

- [0001] [문헌 1] EP-A 0 289 840호
- [0002] [문헌 2] EP-A 928 785호
- [0003] [문헌 3] EP-A 1 319 655호
- [0004] [문헌 4] EP-A 1 555 258호
- [0005] [문헌 5] EP-A 1 275 639호
- [0006] [문헌 6] EP-A 1 275 640호
- [0007] [문헌 7] EP-A 1 403 248호
- [0008] [문헌 8] EP-A 1 526 129호
- [0009] [문헌 9] WO 2005/016512호

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0010] 본 발명은 아민을 기화시키기 위해 특정 형태의 열교환기를 사용하는, 기상에서의 아민의 포스겐화 방법에 관한 것이다.
- [0011] EP-A 0 289 840호는 200 °C 내지 600 °C에서 상응하는 기체상 (시클로)지방족 디아민의 포스겐화로 (시클로)지방족 디이소시아네이트를 제조하는 방법을 기재하고 있다. 포스겐은 화학양론적 과량으로 투입된다. 기체상 (시클로)지방족 디아민 또는 (시클로)지방족 디아민/불활성 기체 혼합물 및 포스겐의 과열된 스트림을 원통형 반응 공간에 연속해서 투입하고, 서로 혼합하고, 반응시킨다. 난류를 유지하면서 발열 포스겐화 반응을 수행한다.
- [0012] EP-A 928 785호; EP-A 1 319 655호; EP-A 1 555 258호; EP-A 1 275 639호; EP-A 1 275 640호; EP-A 1 403 248호; 및 EP-A 1 526 129호 각각은 상기 기술의 특정 실시양태를 기재하고 있지만, 이들 개시내용은 출발 물질의 전처리에 이용되는 기화기 기술에 관한 상세한 설명 없이 반응기 자체 및 반응 조건에 관한 것이다.
- [0013] 바람직하게는 펌핑 서킷을 갖는 쉘-앤드-튜브형 열교환기, 판형 열교환기 또는 강하막 증발기가 사용된 출발 물질, 즉 아민 및 포스겐을 가열하고 기화하기 위해 통상적으로 사용된다. 전기나 열전달 유체에 의해 작동되는 가열기 코일 매트릭스가 기체 아민을 가열하기 위해 사용된다. 그러나, 이들 기기는 비교적 두꺼운 막 두께로 인하여 물질 전달 및 열 전달에 악영향을 유발하여, 체류 시간을 증가시키는 단점을 갖는다. 결과적으로, 특히 지방족 아민의 기화 및 과열시 암모니아의 제거와 함께 분해가 발생한다. 이는 수율을 감소시킬 뿐만 아니라, 후속적인 포스겐화 반응에서 파이프 및 반응기 내 염화암모늄의 퇴적물 형성을 유발한다. 따라서, 비교적 자주 플랜트를 청소해야하므로 이에 따른 생산 손실이 발생한다.
- [0014] 마이크로 열교환기 또는 마이크로 기화기가 WO 2005/016512호에 기재되어 있지만, 단지 액체 혼합물로부터 증류에 의한 화합물의 제거라는 관점에서만 기재되었다. 그러나, 아민의 기상 포스겐화로 이소시아네이트를 형성하는 분야에서는, 상기 기기가 전혀 기재된 바 없거나, 그의 가능한 이점에 대해서도 언급된 바 없었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0015] 따라서, 본 발명의 목적은 상기에서 언급된 통상적인 열교환기 또는 기화기의 단점이 방지된, 기상에서 아민의 포스겐화 방법을 제공하는 것이다.
- [0016] 상기 목적은 본 발명에 와서야 아민의 액상 가열, 기화 및 기상 과열을 위해 밀리 또는 마이크로 열교환기를 사용함으로써 달성된다.

발명의 구성 및 작용

- [0017] 본 발명은 (1) 아민층에 대한 단위 부피 당 열전달 면적이 $1,000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 이상이고, (2) 아민의 흐름에 대해 5 내지 10,000 μm 의 수력 직경을 갖는 채널을 갖는 하나 이상의 열교환기를 아민의 액상 가열, 기화 및(또는) 기상 과열을 위해 사용하는, 기상에서 아민의 포스겐화에 의해 이소시아네이트를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0018] 상기 채널의 직경에 따라, 이러한 열교환기 또는 기화기는 또한 밀리 열교환기 또는 기화기 (유동 채널 직경 1,000 μm 이상) 또는 마이크로 열교환기 또는 기화기 (유동 채널 직경 1,000 μm 미만)로서도 공지되어 있다.
- [0019] 본 발명에 따라 사용되는 이들 기화기 또는 열교환기는 동일한 성능을 갖는 통상적인 열교환기보다 부피가 작다. 결과적으로, 체류 시간의 상당한 감소 및 이에 따라 아민이 받는 열응력 또한 상당히 감소된다. 기화 및 이에 따른 체류 시간은 일반적으로 통상적인 시스템의 경우보다 10 내지 100배 빠르거나 짧다.
- [0020] 아민으로서는, 포스겐화에 대해 당업계에 공지된 1차 아미노기를 갖는 임의의 화합물을 사용하는 것이 원칙적으로 가능하다. 그러나, 지방족, 시클로지방족 또는 방향족으로 결합될 수 있는 2개 이상, 바람직하게는 2 또는 3개의 NH_2 를 갖는 화합물이 바람직하다.
- [0021] 적합한 아민의 예로는 디아미노벤젠, 디아미노톨루엔, 디아미노디메틸벤젠, 디아미노나프탈렌 및 디아미노디페닐메탄의 순수한 이성질체 또는 이성질체 혼합물이 있다. 80/20 및 65/35의 이성질체 비를 갖는 2,4-/2,6-톨루엔디아민 혼합물 및 순수한 2,4-톨루엔디아민 이성질체가 바람직하다.
- [0022] 적합한 지방족 또는 시클로지방족 아민으로는 1,4-디아미노부탄; 1,6-디아미노헥산 (HDA); 1,11-디아미노운데칸; 1-아미노-3,5,5-트리메틸-5-아미노메틸시클로헥산 (IPDA); 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄; 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)프로판; 및 1,8-디아미노-4-(아미노메틸)옥탄 (트리아미노노난)을 들 수 있다.
- [0023] 그러나, 지방족 또는 시클로지방족으로 결합된 아미노기만을 갖는 상기에서 언급한 유형의 디아민 및(또는) 트리아민, 예를 들어 이소포론디아민 (IPDA), 헥사메틸렌디아민 (HDA), 비스(p-아미노시클로헥실)메탄 (PACM 20) 및 1,8-디아미노-4-(아미노메틸)옥탄 (트리아미노노난)이 특히 바람직하다.
- [0024] 기상 포스겐화의 근본 원리는 상기에서 언급된 EP 출원에 포괄적으로 기재되어 있다.
- [0025] 이러한 포스겐화 방법에서, 포스겐화될 액체 아민 및 포스겐을 먼저 개별적으로 기화하고, 적합한 경우 불활성 기체 또는 불활성 용매의 증기로 희석하고, 적합한 경우 기체-과열하고, 이어서 난류가 우세하고 일반적으로 200 내지 600 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열된, 이동 부분을 갖지 않는 일반적인 원통형 반응 공간에서 연속적으로 반응시킨다. 이어서, 계속해서 반응 공간을 빠져나오는 기체 혼합물을 바람직하게는 아민에 상응하는 염화카르바모일의 분해 온도를 초과하는 온도로 유지되는 불활성 액체 용매로 냉각하여, 상기 용매 중에서 상응하는 이소시아네이트의 용액을 수득하고, 불활성 용매 중에서 용액으로 존재하는 이소시아네이트를 예를 들어 증류하여 분리 제거한다.
- [0026] 본 발명의 목적에 적합한 밀리 또는 마이크로 열교환기는, 예를 들어 적층 채널 마이크로 열교환기 및 적층 채널 밀리 열교환기이다. 이들이 기화에 사용되는 경우, 상응하게 적층 채널 마이크로 기화기 및 적층 채널 밀리 기화기로 언급될 수 있다. 이들은 일반적으로 금속 박판의 적층 형태로 이루어져 있으며, 금속 박판 각각은 흐름이 발생하는 다수의 평행 채널을 갖는다. 상기 판은, 예를 들어 십자형으로 배열되어 하나의 판의 채널이 그것의 하부 및(또는) 상부에 위치한 판의 채널에 대해 수직이 된다. 따라서, 열전달 매질 및 반응 혼합물은 이러한 배열에서 교차-흐름 원리에 따라 열교환기 또는 기화기를 통해 전달되고, 상기 가열 매질 및 반응 혼합물은 층을 교대로 흐른다.
- [0027] 상기 판은, 예를 들어 100 내지 1,000 μm 의 두께를 갖는다. 개별 채널은 각각 일반적으로 0.5 내지 400 μm , 바

람직하게는 1 내지 150 cm의 길이를 갖는다.

- [0028] 이러한 적층 채널 열교환기는 밀리 열교환기 및 마이크로 열교환기로서 본 발명의 방법에 적합하다.
- [0029] 마이크로 또는 밀리 열교환기 (또는 기화기)의 채널의 기하학적 특성에 관계없이, 수력 직경 (D)는 본 발명의 목적을 위한 특징적인 파라미터이다. 수력 직경 (D)는 채널의 단면적 (A)의 4배를 상기 채널 단면의 원주 (C)로 나눈 것과 같다:
- [0030] $D = 4 A/C$
- [0031] 이러한 적층 채널 마이크로 열교환기는 예를 들어 칼스루에 연구센터(Forschungszentrum Karlsruhe)에 의해 시판되며, 문헌 [K. Schubert, J. Brandner, M. Fichtner, G. Linder, U. Schygulla, A. Wenka, "Microstructure devices for applications in thermal and chemical process engineering, Heat and Transport Phenomena in Microsystems", Proc. Of the Internat. Conf., Banff, Oct. 15-20, 2,000]에 기재되어 있다.
- [0032] 상기에 기재된 적층 채널 열교환기 또는 기화기 대신에, 아민의 흐름을 위한 채널의 단위 부피 당 열전달 면적 및 수력 직경에 대해 상기에서 정의한 기준을 충족시키는 특정 튜브형 열교환기 또는 기화기가 또한 본 발명의 방법에 사용될 수 있다. 따라서, 이들을 채널 튜브형 열교환기로 언급한다.
- [0033] 이들 채널 튜브형 열교환기는 적층 채널 대신에 둘러싸인 주위 공간에 배열된, 아민의 흐름을 위한 하나 이상의 평행 튜브를 갖는다. 열전달 매질이 주위 공간을 통해 흐른다. 상기에서 언급된 기준에 상응하는 이러한 특정 튜브형 열교환기는 평행하게 배열된 하나 이상의 채널 튜브를 가질 수 있다. 이러한 튜브형 열교환기의 주위 공간은 바람직하게는 흐름 조건 개선 및 이에 따라 열전달을 개선시키는 편향판이 제공된다. 열전달 매질은 주위 공간을 통해 병류 또는 향류로 흐를 수 있다.
- [0034] 이러한 특정 튜브형 열교환기에서 사용된 채널 튜브는 각각 일반적으로 10 내지 400 cm, 바람직하게는 30 내지 150 cm의 길이를 갖는다. 튜브의 벽 두께는 일반적으로 0.5 내지 6 mm이다.
- [0035] 아민의 흐름을 위한 채널의 단위 부피 당 열전달 면적 및 수력 직경에 대해 본 발명에 따른 기준을 충족시키는 튜브형 열교환기는 원칙적으로 밀리 열교환기 및 마이크로 열교환기로서 모두 본 발명의 방법에 적합하다. 그러나, 바람직한 튜브형 열교환기는 밀리 채널 튜브형 열교환기이다.
- [0036] 예를 들어, 적층 채널 마이크로 열교환기 또는 마이크로 채널 튜브형 열교환기 형태로 상기에 기재된 유형의 마이크로 열교환기 또는 기화기가 사용되는 경우, 아민 스트림을 전달하기 위한 채널의 수력 직경은 바람직하게는 5 μm 이상 1,000 μm 미만이고, 보다 바람직하게는 30 내지 500 μm 이다.
- [0037] 예를 들어, 적층 채널 밀리 열교환기 또는 밀리 채널 튜브형 열교환기의 형태로 상기에 기재된 유형의 밀리 열교환기 또는 기화기가 사용되는 경우, 아민 스트림을 전달하기 위한 채널의 수력 직경은 바람직하게는 1,000 내지 10,000 μm , 보다 바람직하게는 2,000 내지 5,000 μm 이다.
- [0038] 동시에, 아민 채널의 단위 부피 당 열교환 면적은 상기에 기재된 유형의 마이크로 열교환기에서는 바람직하게는 1×10^3 내지 $1 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$, 보다 바람직하게는 2×10^3 내지 $1 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 이고, 상기에 기재된 유형의 밀리 열교환기에서는 바람직하게는 1 내지 $2 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 이다.
- [0039] 적층 채널 마이크로 열교환기 및 적층 채널 밀리 열교환기에서, 가열 매질을 전달하기 위한 채널은 5 내지 10,000 μm , 보다 바람직하게는 5 내지 1,000 μm , 가장 바람직하게는 30 내지 500 μm 의 수력 직경을 갖는다.
- [0040] 아민 및 가열 매질을 전달하기 위한 마이크로 또는 밀리 열교환기의 채널은 임의의 기하학적 형태를 가질 수 있다. 상기 채널의 단면은 예를 들어 원형, 반원형, 각형, 직사각형 또는 삼각형일 수 있다. 상기 채널은 바람직하게는 직사각형 또는 삼각형이고, 밀리 채널 튜브형 열교환기의 경우에는 또한 타원형일 수 있다.
- [0041] 유동 채널은 원칙적으로 또한 내부구조물을 함유할 수 있다. 이는 내부구조물이 존재하지 않는 시스템에 비해 열전달을 증가시킨다. 내부구조물은 또한 채널에 고정될 수 있다. 이 경우, 내부구조물에 대해 열전달이 추가로 부가됨으로써 내부구조물은 열전달 핀으로서 부가적으로 작동할 수 있다.
- [0042] 이러한 내부구조물은 예를 들어 층 구조물일 수 있다. 이러한 구조물은 일반적으로 설치된 상태에서 각 구조층이 하나 이상의 세로열로 배열된 다수의 개구를 갖고, 중간층의 개구가 인접한 층의 3개 이상의 개구와 교차하여 일련의 교차한 개구가 상기 층들의 세로 방향 또는 가로 방향에서 유동 채널을 형성하는, 3개 이상의 층으로

이루어져 있다. 이러한 구조물은 EP-A 1 284 159호에 기재된 바와 같이 일련의 비스듬히 배열된 개구를 갖는 금속 시트의 사용으로 형성될 수 있다. 개구를 갖는 금속 시트 대신, EP-A 1 486 749호에 기재된 바와 같이 콤 프로파일(comb profile) 층을 사용하는 것도 가능하다. 여기서, 채널 내부를 2개의 분리된 평행 채널 영역으로 나누는 대칭적인 2면 콤 프로파일을 사용하는 것이 특히 유용할 수 있다. 금속 시트 구조물의 개구 또는 콤 구조물의 빗살은 주요 유동 방향에 대해 5 내지 85°, 바람직하게는 30 내지 60°의 각도로 배열된다. 일련의 개구를 형성하기 위한 구조층 내 개구 또는 빗살의 수는 바람직하게는 50개 이상, 보다 바람직하게는 200개 이상, 가장 바람직하게는 500개 이상이다.

- [0043] 구조층으로 채워진 마이크로 또는 밀리 열교환기 채널은 채널 길이 (L) 대 채널의 수력 직경 (D)의 비 (L/D 비)가 10 초과, 바람직하게는 100 초과, 보다 바람직하게는 500 초과인 경우 역혼합 및 온도 프로파일에 대해 특히 유리하다.
- [0044] 직사각형 또는 타원형 단면을 갖는 마이크로 및 밀리 채널이 특히 층 구조물의 용도에 매우 적합하다.
- [0045] 직경 1,000 μm 이상의 아민의 흐름을 위한 채널을 갖는 밀리 기화기 또는 열교환기, 즉, 가열, 기화 및(또는) 과열을 위한 상기 유형의 기기에서 내부구조물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0046] 이러한 밀리 열교환기를 위한 층 구조 내부구조물은 일반적으로 0.1 내지 3 mm, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 mm의 두께를 갖는다. 구조물로 형성된 채널은 일반적으로 1 내지 10 mm, 바람직하게는 2 내지 5 mm의 높이 및 5 내지 50 mm, 바람직하게는 10 내지 30 mm의 폭을 갖는다.
- [0047] 적층 채널 마이크로 열교환기 및 적층 채널 밀리 열교환기에서, 아민의 흐름을 위한 채널 뿐만 아니라 가열 매질이 전달되는 채널이 이러한 식으로 배열될 수 있다. 이는 또한 열전달면으로의 열전달을 개선하기 위해 유용할 수 있다.
- [0048] 마이크로 또는 밀리 열교환기, 또는 마이크로 또는 밀리 기화기는 임의의 금속 재료, 예를 들어 강철, 스테인레스강, 티탄, 하스텔로이(Hastelloy), 인코넬(Inconel) 또는 기타 합금으로 이루어질 수 있다.
- [0049] 가열 매질로서 통상적인 가열 매질, 예컨대 증기, 가압수 또는 열전달 유체를 사용하는 것이 가능하다.
- [0050] 본 발명에 따라 사용되는 가열 열교환기 또는 기화 열교환기가 작동하는 온도는 기화될 아민의 비점에 좌우된다. 가열 열교환기를 통과한 후의 온도가 아민의 비점 바로 아래이고, 이전의 액체 아민이 모두 기화기를 통과한 후 기체상이 되고, 적합하다면 기체상 아민이 동일한 열교환기 또는 추가의 열교환기에서 과열되는 것이 목표이다. 아민이 한번만 기기를 통과하도록 상기 기기를 통한 순환 흐름은 의도적으로 없앤다. 이는 필수적이었던 펌프 저장기의 용적을 또한 제거할 수 있고, 고온에서의 체류 시간 역시 감소시킨다는 이점을 갖는다. 정확한 압력 및 온도 조건은 통상적인 실험으로 당업자에 의해 용이하게 정해질 수 있다.
- [0051] 반응기에 투입하기 전 포스겐의 기화에서, 250 내지 500 °C, 보다 바람직하게는 280 내지 330 °C의 포스겐 스트림의 온도는 일반적으로 500 내지 2,400 mbar, 바람직하게는 700 내지 1,500 mbar의 (절대) 압력으로 설정되는 것이 바람직하다.
- [0052] 본 발명의 방법에서, 아민은 반응기에 투입되기 전 500 내지 2,500 mbar, 바람직하게는 800 내지 1,600 mbar의 (절대) 압력으로 200 내지 500 °C, 보다 바람직하게는 280 내지 350 °C의 아민 스트림의 온도를 갖는 것이 바람직하다.
- [0053] 본 발명의 방법에서, 가열기 내 아민의 평균 체류 시간은 바람직하게는 0.001 내지 60 초, 보다 바람직하게는 0.01 내지 10 초이다.
- [0054] 본 발명의 방법에서 기화기 내 아민의 평균 체류 시간은 바람직하게는 0.001 내지 60 초, 보다 바람직하게는 0.01 내지 10 초이다.
- [0055] 본 발명의 방법에서 기상 과열기 내 아민의 평균 체류 시간은 바람직하게는 0.0001 내지 10 초, 보다 바람직하게는 0.0005 내지 1 초이다.
- [0056] 원칙적으로, 본 발명에 따라 사용되는 마이크로 및 밀리 열교환기 또는 기화기를 이용한 각각의 가열, 기화 및 적합한 경우 과열은 병렬 및(또는) 직렬로 연결된 다수의 상기 밀리 및 마이크로 구조 요소를 이용하여 하나 이상의 단계로 수행된다. 다단계 방법의 경우, 기화는 또한 상이한 압력 및 온도 수준에서 수행될 수 있다.
- [0057] 본 발명의 방법의 이점은, 밀리 및 마이크로 구조 요소에서 짧은 체류 시간 및 이에 따른 낮은 전체 온도 응력

으로 인해 감온성 지방족 아민의 분해를 통상적인 기화기에 비해 감소시키거나 완전히 방지한다는 것이다. 또한, 작은 기포의 기하학적 형성으로 인해 표면 대 부피 비가 증가하여 매우 효율적인 기화가 가능해진다. 이러한 이점은 보다 높은 수율 및 보다 높은 품질을 가져온다. 또한, 후속적인 포스겐화 반응에서 암모니아 제거량의 감소로 인해 소량의 염화암모늄이 형성되어, 플랜트는 더 느리게 오염되고, 이에 따라 세척을 위한 중단 사이의 수행 시간은 증가될 수 있다.

[0058] 각각의 기화기로부터 배출된 후, 공급 스트림은 또한 얻어진 기체 공간에서 반응물을 보다 양호하게 혼합할 수 있는 내부구조물을 통과할 수 있다. 아민과 포스겐의 혼합을 개선하여 사실상 문제가 없는 연속 수행을 하기 위한 유사한 수단이 또한 반응기 자체에 있을 수 있다. 이러한 수단의 예는 공급 라인에 선회-유도 내부구조물의 설치, 또는 아민 스트림 및 포스겐 스트림의 합류점의 하류로 갈수록 점점 작아지는 반응 튜브의 직경이다. 추가의 적합한 수단은 본원에서 논의된 특허 및 출원 공개 공보에서 찾을 수 있다.

[0059] 공급 스트림은 또한 불활성 희석제로 희석한 후 반응 공간으로 공급할 수 있다. 희석을 위한 바람직한 불활성 기체는 질소이다. 디아민을 용해하기 위해 그의 증기가 또한 사용될 수 있는 적합한 불활성 용매는, 예를 들어 클로로벤젠, *o*-디클로로벤젠, 크실렌, 시클로나프탈렌, 데카히드로나프탈렌 및 이들의 혼합물이다.

[0060] 희석제로서 사용되는 임의의 불활성 기체 또는 용매 증기의 양은 중요하지 않지만, 아민의 기화 온도를 낮추도록 사용될 수 있다.

[0061] 디아민의 포스겐화에서 아미노기 당 포스겐의 몰 과량은 일반적으로 30 내지 300%, 바람직하게는 60 내지 170%이다.

[0062] 적합한 실린더형 반응 공간은, 예를 들어 내부구조물이 없고, 반응기의 내부에 이동 부분이 없는 튜브형 반응기이다. 튜브형 반응기는 일반적으로 강철, 유리, 합금 강철 또는 에나멜화 강철로 이루어져 있고, 공정 조건하에서 아민과 포스겐의 완전한 반응이 이루어지기에 충분한 길이를 갖는다. 기체 스트림은, 예를 들어 튜브 반응기의 한쪽 끝에 설치된 노즐을 통해, 또는 노즐과 혼합 튜브 사이의 환상 공간과 노즐의 조합을 통해서 일반적으로 반응기의 한쪽 끝에서 튜브형 반응기로 공급된다. 혼합 튜브는 또한 200 내지 600 °C, 바람직하게는 300 내지 500 °C 범위의 온도로 유지되고, 상기 온도는 필요하다면 반응 튜브의 가열에 의해 유지된다.

[0063] 본 발명의 방법을 수행하는 동안, 반응 공간으로의 공급 라인에서 압력은 일반적으로 200 내지 3,000 mbar이고, 반응 공간으로부터의 출구에서 압력은 일반적으로 150 내지 2,000 mbar이며, 적합한 차압을 유지하여 반응 공간 내부의 유동 속도가 3 m/초 이상, 바람직하게는 6 m/초 이상, 보다 바람직하게는 10 내지 120 m/초가 되도록 주의한다. 상기 조건하에서는 대개 난류가 반응 공간 내에서 우세하다.

[0064] 포스겐화 반응이 반응 공간에서 일어난 후, 반응 공간을 계속해서 빠져나오는 기상 혼합물에서 형성된 이소시아네이트를 제거한다. 이는, 예를 들어 불활성 용매의 온도, 및 바람직하게는 희석제로서 증기 형태로 사용되는 임의의 용매의 온도를 (1) 이소시아네이트에 상응하는 염화카르바모일의 분해 온도 초과 및 (2) 이소시아네이트의 응축 온도 미만이 되도록 선택함으로써, 과량의 포스겐, 염화수소 및 희석제로서 사용된 임의의 불활성 기체가 응축 단계 또는 기체 형태의 용매를 통과하는 동안 이소시아네이트와 보조 용매가 응축되거나 또는 용매에 용해되게 하여 달성된다. 120 내지 200 °C, 바람직하게는 120 내지 170 °C의 온도에서 유지되는, 상기에서 예로 언급된 유형의 용매, 특히 공업용-등급 디클로로벤젠은 기체 형태로 반응 공간을 빠져나오는 혼합물로부터 이소시아네이트를 선택적으로 회수하는 데 특히 매우 적합하다. 이러한 용매를 사용하여 반응기를 빠져나오는 기체 혼합물로부터 형성된 이소시아네이트를 선택적으로 응축하기 위해 고려되는 방법은, 예를 들어 기체 혼합물을 각각의 용매로 통과시키거나, 용매 (용매 미스트)를 기체 스트림에 분사하는 것이다.

[0065] 이소시아네이트를 회수하기 위해 응축 단계를 통과한 기체 혼합물은 후속적으로 공지된 방식으로 과량의 포스겐을 제거한다. 이는 냉각 트랩, -10 °C 내지 8 °C의 온도로 유지되는 불활성 용매 (예를 들어, 클로로벤젠 또는 디클로로벤젠)에서의 흡수, 또는 활성탄 상에서의 흡수 및 가수분해에 의해 이루어질 수 있다. 포스겐 회수 단계를 지난 염화수소 기체는 포스겐 합성에 필요한 염소의 회수를 위해 당업계에 공지된 방식으로 재순환될 수 있다.

[0066] 순수한 형태의 이소시아네이트의 단리는 이소시아네이트 응축에 사용된 용매 중에서의 이소시아네이트 용액을 증류에 의해 후처리하는 경우 가장 양호하게 달성된다.

[0067] 실시예

[0068] 비교적 온화한 조건하에서 아민을 기화 및 과열하기 위한 밀리 및 마이크로 열교환기의 적합성을 실험 설비로

측정하였다. 사용된 아민은 1,6-디아미노헥산 (HDA), 1-아미노-3,5,5-트리메틸-5-아미노메틸시크로헥산 (IPDA) 및 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄 (PACM 20)이었다.

- [0069] 각각 직사각형 유동 채널을 갖는 다수의 밀리 열교환기를 직렬 연결하고, 각 경우에서 가열, 기화 및 과열을 위해 사용하였다. 유동 채널은 내부 높이가 3.1 mm, 내부 폭이 18 mm이고, 층 구조물로 충전되었다. 이러한 충전물은 각각이 높이 1 mm인 3개의 층으로 이루어져 있다. 기화기 당 채널의 총 길이는 300 mm이다. 채널 당 열전달 면적 (내부 및 외부 벽 면적의 산술 평균)은 156 cm^2 이고, 자유 내부 부피는 12.8 cm^3 이다.
- [0070] 가열을 위해, 이러한 밀리 열교환기 3개를 직렬 연결하여 향류 열교환기 (MHE 1-MHE 3)를 형성하였다.
- [0071] 기화를 위해, 이러한 밀리 열교환기 2개를 직렬 연결하여 향류 열교환기 (MHE 4-MHE 5)를 형성하였다.
- [0072] 모든 밀리 열-교환 기기는 약 40 mm의 내부 셀 직경을 가지며, 열전달 매질이 셀 내부 용적으로 흐르는 다수의 편향판을 가지고 있다.
- [0073] 가열 방법에서, 아민을 일련의 제1 열교환기 (MHE 1-MHE 3)에서 60 °C 내지 비점으로 가열하고, 이어서 일련의 제2 열교환기 (MHE 4-MHE 5)에서 기화 및 과열하였다. 상기 아민을 하류 응축기에서 응축하고, 수송기로 공급하고, 후속적으로 서킷 주변으로 다시 펌핑하였다.
- [0074] 아민의 화학 변화를 모니터링하기 위해서, 샘플을 일정한 시간 간격으로 기체 크로마토그래피 및 암모니아 분석으로 분석하였다.
- [0075] 퇴적물에 의해 통상적인 열교환기에서 시간 결과에 따라 발생하는 압력 증가가 실험 시간 동안 사용된 아민에 대해서 관찰되지 않았다.
- [0076] 실시예 1
- [0077] HDA를 224 °C로 가열된 MHE 1-MHE 3에서 2.3 bara (절대압)의 압력하에 217 °C로 가열하고, 이어서 307 °C로 가열된 MHE 4-MHE 5에서 1.0 bara의 압력하에 305 °C로 기화 및 과열하였다. 출구까지 완전한 액체 흐름을 가정하였을 때, 20 kg/시의 펌프 순환 속도에서 MHE 1-MHE 3 내 평균 체류 시간은 4.7 초였고, MHE 4-MHE 5 내에서는 9.4 초였다. 실제 체류 시간은 기화로 인해 상기 값보다 상당히 짧았다. 통계상 80회를 실시한 후, 2차 성분의 농도는 170 ppm에서 270 ppm으로 증가하였다.
- [0078] 측정된 열전달 계수는, 20 내지 40 kg/시의 펌프 순환 속도에서 비점에서의 가열에 대해서는 1,200 내지 1,700 $\text{W}/(\text{m}^2\text{K})$ 이고, 40 kg/시의 펌프 순환 속도에서의 기화에 대해서는 1,800 $\text{W}/(\text{m}^2\text{K})$ 이고, 5 내지 20 kg/시의 펌프 순환 속도에서의 과열에 대해서는 100 내지 500 $\text{W}/(\text{m}^2\text{K})$ 였다.
- [0079] 실시예 2
- [0080] IPDA를 277 °C로 가열된 MHE 1-MHE 3에서 1.6 bara의 압력하에 260 °C로 가열하고, 이어서 305 °C로 가열된 MHE 4-MHE 5에서 1.0 bara의 압력하에 302 °C로 기화 및 과열하였다. 출구까지 완전한 액체 흐름을 가정하였을 때, 20 kg/시의 펌프 순환 속도에서 MHE 1-MHE 3 내 평균 체류 시간은 5.2 초였고, MHE 4-MHE 5 내에서는 10.5 초였다. 실제 체류 시간은 기화로 인해 상기 값보다 상당히 짧았다. 통계상 80회를 실시한 후, 2차 성분의 농도는 1,300 ppm에서 2,200 ppm으로 증가하였다.
- [0081] 측정된 열전달 계수는, 10 내지 110 kg/시의 펌프 순환 속도에서 비점에서의 가열에 대해서는 500 내지 1,650 $\text{W}/(\text{m}^2\text{K})$ 이고, 20 kg/시의 펌프 순환 속도에서의 기화에 대해서는 1,800 $\text{W}/(\text{m}^2\text{K})$ 이고, 10 내지 15 kg/시의 펌프 순환 속도에서의 과열에 대해서는 200 내지 300 $\text{W}/(\text{m}^2\text{K})$ 였다.
- [0082] 실시예 3
- [0083] PACM 20을 338 °C로 가열된 MHE 1-MHE 3에서 1.2 bara의 압력하에 327 °C로 가열하고, 이어서 352 °C로 가열된 MHE 4-MHE 5에서 1.0 bara의 압력하에 335 °C로 기화 및 과열하였다. 출구까지 완전한 액체 흐름을 가정하였을 때, 15 kg/시의 펌프 순환 속도에서 MHE 1-MHE 3 내 평균 체류 시간은 7 초였고, MHE 4-MHE 5 내에서는 14 초였다. 실제 체류 시간은 기화로 인해 상기 값보다 상당히 짧았다. 통계상 80회를 실시한 후, 2차 성분의 농도는 3,900 ppm에서 4,400 ppm으로 증가하였다.
- [0084] 측정된 열전달 계수는, 10 내지 100 kg/시의 펌프 순환 속도에서 비점에서의 가열에 대해서는 350 내지 1,850

$W/(m^2K)$ 이고, 15 kg/시의 펌프 순환 속도에서의 기화에 대해서는 $900 W/(m^2K)$ 이고, 15 kg/시의 펌프 순환 속도에서의 과열에 대해서는 $250 W/(m^2K)$ 였다.

[0085] 예시를 목적으로 상기에서 본 발명을 상세히 기재하였지만, 상기 상세한 설명은 단지 예시 목적을 위한 것이고, 청구범위에 의해 제한될 수 있는 본 발명의 취지와 범주에 벗어나지 않고서 당업자에 의해 변경될 수 있다는 것을 이해할 것이다.

발명의 효과

[0086] 본 발명에 따른 특정 형태의 열교환기를 사용하는, 아민의 기상 포스겐화 방법은 체류 시간 감소 및 열응력 감소에 따라 아민의 분해가 방지되고, 표면 대 부피 비의 증가로 효율적인 기화가 가능해지며, 후속적인 포스겐화 공정에서 소량의 염화암모늄이 형성됨에 따라 세척 시간이 감소하여 수행 시간이 증가됨으로써 보다 높은 수율 및 품질을 얻을 수 있다는 이점을 갖는다.