



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I464139 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：098143258

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 17 日

(51)Int. Cl. : C07C263/10 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/18 德國

10 2008 063 728.9

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國(72)發明人：布朗斯 雷爾 BRUNS, RAINER (DE)；朴爾 佛瑞茲 POHL, FRITZ (DE)；史帝
分斯 佛瑞德漢 STEFFENS, FRIEDHELM (DE)；米契爾 沃克 MICHELE,
VOLKER (DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

(56)參考文獻：

TW 200508183A

TW 200846309A

GB 1165831A

審查人員：簡昭莢

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 29 頁

(54)名稱

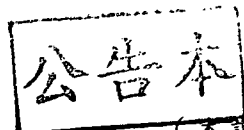
氣相中製備異氰酸酯之方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF ISOCYANATES IN THE GAS PHASE

(57)摘要

藉由在具有反應空間的管式反應器中，在高於相應之伯胺的沸點溫度下，使得相應的伯胺與光氣(phosgene)反應，製得伯異氰酸酯。在此管式反應器中，將至少一含光氣的提出物物流 P 和至少一含胺的提出物物流 A 通過噴嘴設置送入反應空間。所述噴嘴設置包括平行排列於管式反應器旋轉軸的 $n \geq 1$ 個噴嘴以及在噴嘴周圍的自由空間。將一提出物物流 A 或 P 通過所述噴嘴送入反應空間，另一提出物物流通過噴嘴周圍的自由空間送入反應空間。該反應空間包含至少一運動混合裝置。

Primary isocyanates are produced by reacting the corresponding primary amine(s) with phosgene at a temperature above the boiling temperature of the amine(s) in a tube reactor with a reaction space. In this tube reactor, at least one educt stream P containing phosgene and at least one educt stream A containing the amine(s) are fed to the reaction space via a nozzle arrangement. The nozzle arrangement includes a number of $n \geq 1$ nozzles aligned parallel to the axis of rotation of the tube reactor and a free space surrounding the nozzles. One of the educt streams A or P is fed to the reaction space via the nozzles and the other educt stream is fed to the reaction space via the free space surrounding the nozzles. The reaction space contains at least one moving mixing device.



發明專利說明書

99年10月6日修正

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98143258

※申請日：98-12-17

※IPC 分類：

C07C 263/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

氣相中製備異氰酸酯之方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF ISOCYANATES IN
THE GAS PHASE

二、中文發明摘要：

藉由在具有反應空間的管式反應器中，在高於相應之伯胺的沸點溫度下，使得相應的伯胺與光氣(phosgene)反應，製得伯異氰酸酯。在此管式反應器中，將至少一含光氣的提出物物流 P 和至少一含胺的提出物物流 A 通過噴嘴設置送入反應空間。所述噴嘴設置包括平行排列於管式反應器旋轉軸的 $n \geq 1$ 個噴嘴以及在噴嘴周圍的自由空間。將一提出物物流 A 或 P 通過所述噴嘴送入反應空間，另一提出物物流通過噴嘴周圍的自由空間送入反應空間。該反應空間包含至少一運動混合裝置。

三、英文發明摘要：

Primary isocyanates are produced by reacting the corresponding primary amine(s) with phosgene at a temperature above the boiling temperature of the amine(s) in a tube reactor with a reaction space. In this tube reactor, at least one educt stream P containing phosgene and at least one educt stream A

containing the amine(s) are fed to the reaction space via a nozzle arrangement. The nozzle arrangement includes a number of $n \geq 1$ nozzles aligned parallel to the axis of rotation of the tube reactor and a free space surrounding the nozzles. One of the educt streams A or P is fed to the reaction space via the nozzles and the other educt stream is fed to the reaction space via the free space surrounding the nozzles. The reaction space contains at least one moving mixing device.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及由相應伯胺與光氣在氣相中反應製備伯異氰酸酯的方法。

【先前技術】

大量製備異氰酸酯，將其主要作為製備聚氨酯的起始原料。它們通常藉由相應的胺與光氣反應製備。製備異氰酸酯的一種技術是胺與光氣在氣相中的反應。由先前技術獲知藉由胺和光氣在氣相中反應製備異氰酸酯的各種方法。

GB-A-1 165 831 描述一種在氣相中製備異氰酸酯的方法，該方法中，在管式反應器中，氣態胺與光氣在 150-300°C 溫度進行反應，該管式反應器配備機械攪拌器，並可藉由加熱夾套控制溫度。在 GB 1 165 831 中揭示的反應器與薄膜蒸發器類似，其攪拌器混合進入反應空間和存在於反應空間的氣體，同時還沖刷被加熱夾套包圍的管式反應器的壁，以防止在管壁上累積聚合物材料。這種累積可能使傳熱困難。根據 GB 1 165 831 揭示的內容，進入反應空間的提出物物流的混合只能藉由攪拌器實現，所述攪拌器以約 1,000 轉/分鐘速度旋轉。這種攪拌器在外部藉由貫穿反應器壁的軸驅動。GB-A-1 165 831 中揭示的方法的一個缺陷是使用高速攪拌器，該攪拌器在外部由穿過反應器壁的軸驅動，因為當使用光氣時，因安全原因這種攪拌器需要很高的費用來密封該反應器。另一個缺陷是只能藉由攪拌器實現混合氣

體，攪拌器儘管採用高速旋轉仍導致長的混合時間。長混合時間導致反應物寬的接觸時間分佈，根據 EP-A-570 799 揭示的內容，這又會導致不良地形成固體。

EP-A-289 840 描述了藉由胺以湍流在沒有運動部件的圓柱形空間中於 200-600°C 下以氣相光氯化製備(環)脂族二異氰酸酯，反應時間在 10^{-4} 秒量級範圍。藉由消除配備有貫穿反應器壁之驅動裝置的運動部分，可降低光氣洩漏危險。根據 EP-A-289 840 揭示的內容，在管式反應器的一端通過噴嘴以及在噴嘴和反應器中混合管之間的環形間隙引入氣流，並進行混合。因此 EP-A-289 840 公開一種進一步開發的混合技術。氣體混合可藉由靜態混合器(即噴嘴和環形間隙)替代在 GB 1 165 831 中揭示的攪拌器有利地實施。因為有可能實施 EP-A-289 840 所述的方法，根據 EP-A-289 840 揭示的內容，對於各種尺寸的管式反應器的以及反應空間內的流速來說，使得在反應空間中產生特徵為雷諾數至少 2500、較佳的是至少 4700 的湍流上必需的。根據 EP-A-289 840 揭示的內容，如果氣態反應的組分能夠以大於 90 米/秒的流速通過反應空間，則通常可以保證產生此種湍流。因為在圓柱形空間(管子)中的湍流，在忽略接近壁的流體部分，可實現在該管內相對良好的流動均布(equipartition)和相對窄的停留時間分佈。根據 EP-A-570 799，這將導致減少固體的形成。EP-A-289 840 所揭示的方法的一個缺點是，必須採用高流速，可能只有在使用很長的混合管和反應器管的情況下，才能得到胺完成反應所需的停留時間，尤其如果使用芳胺的情

況。

EP-A-570 799 揭示了一種製備芳族二異氰酸酯的方法，其中相關的二胺與光氣的反應在管式反應器中、在二胺的沸點以上的溫度、在 0.5-5 秒的平均接觸時間內進行。如該說明書所述，反應時間過長以及過短都會導致不希望出現的固體形成。因此，揭示了一種方法，其中與平均接觸時間的平均偏差小於 6%。

藉由在特徵為雷諾數高於 4000 或者博登施泰數 (Bodenstein number) 高於 100 的管式流 (tubular flow) 條件下進行反應，實現保持該接觸時間分佈。根據 EP-A-570 799 揭示的內容，因此實現約 90% 的柱塞流 (plug flow)。流體的所有體積部分基本上具有相同的流動時間，這樣所有體積部分的停留時間大致相等，反應組分之間的接觸時間分佈的擴展可能最小。

根據 EP-A-570 799 揭示內容，在實際進行該方法時，與平均接觸時間的偏差也主要由混合這些反應組分所需的時間來決定。EP-A-570 799 指出，只要反應組分仍未均勻混合，在反應空間仍會存在未能與反應組分接觸的氣體體積，並且根據該混合程度，因此獲得具有相同流動時間的與反應組分的接觸時間不同的體積部分。根據 EP-A-570 799 揭示的內容，因此反應組分應在 0.1-0.3 秒時間內混合至分離程度為 10^{-3} ，所述分離程度用作對混合不完全性的度量 (參見，例如，Chem.-Ing.-Techn. 44 (1972)，第 1051 頁以及後等.; Appl.Sci.Res.(the Hague) A3 (1953)，第 279 頁)。EP-A-570 799 揭示原則上可採用基於具有運動和靜態

混合元件的混合單元的已知方法產生適當短的混合時間。根據 EP-A-570 799，利用射流混合器原理 (Chemie-Ing.-Techn. 44 (1972) 第 1055 頁，圖 10) 用於足夠短的混合時間的特定傳送。

在射流混合器原理 (Chemie-Ing.-Techn. 44 (1972) 第 1055 頁，圖 10) 中，將兩種提出物物流 I 和 II 送入管式反應器。提出物物流 I 通過中心噴嘴送入，提出物物流 II 通過在中心噴嘴和管式反應器壁之間的環形空間送入。在該文獻內容中，提出物物流 I 的流速大於提出物物流 II 的流速。根據噴嘴直徑以及提出物物流速之間的流速差確定的一段時間之後，或者在相應距離之後，可實現提出物的完全混合。

射流混合器原理的一個缺陷是，當通常結構為管式反應器的反應器尺寸增大時，混合噴嘴的尺寸也需要增大，混合噴嘴通常結構為平滑的射流噴嘴。但是，當平滑射流噴嘴的直徑增大時，中心射流的混合速度因為需要較大的擴散途徑而下降，因此混合時間相應延長。此外，返混(back-mixing)的危險性增加，如上所述，在伯胺與光氣的氣相反應情況，這將導致形成聚合物雜質和因此在該反應器中形成固體結塊。因此，在將伯胺氣相光氯化轉化為大工業規模採用之製程的時候，不可能採用幾何學方法簡單轉換至適合大工業規模的尺寸量級，因為必須將內管直徑增大到這樣一種程度，即，使得因與流動方向成直角的距離長而在沒有附加措施的情況下不再有可能在要求的短混合時間內混合提出物。

如已在 EP-A-570,799 中基本揭示的採用射流混合

器原理(Chemie-Ing.-Techn. 44 (1972) p.1055, 圖 10)對於氣相光氣化的管式反應器優化因此是針對藉由進一步開發靜態混合裝置來改進提出物物流的混合的許多應用的主題。

根據 EP-A-1 526129 揭示的內容，中心噴嘴中提出物物流中的湍流增加，對於反應物的混合具有積極影響，因此對於總的氣相反應也具有正面的影響。由於混合效果更佳，形成副產物的傾向降低，停留時間顯著縮短，因此所需的反應器結構長度顯著縮短。EP-A-1 526129 揭示了如果使用螺旋蛇管作為中心噴嘴中的產生湍流的安裝元件，則混合區 (zone) 的長度可以縮短到其初始長度的 42%。

根據 EP-A-1 555 258 揭示的內容，若能使一股提出物物流藉由與另一股提出物物流同心設置的環形間隙高速噴射，則可以消除在伯胺氣相光氣化中因增大反應器尺寸和相關增大混合噴嘴尺寸而結果延長混合時間所產生的缺陷。根據 EP-A-1 555 258 揭示的內容，這將導致混合擴散路徑短以及混合時間很短。EP-A-1 555 258 指出，按照這種方式使伯胺與光氣進行氣相反應，對所需的異氰酸酯的選擇性高，並明顯減少聚合物雜質和結塊的形成。EP-A-1 55 258 還揭示了與使用既有的平滑噴嘴相比，在混合處的各種組分的速度類似的條件下，則反應系統中達到最高溫度所需的反應空間顯著縮短。因此，與現有技術相比，伯胺與光氣反應製備相應異氰酸酯的反應可以在顯著更短的反應器中進行。揭示的該方法的一個缺陷是中心物流必須很均勻地分佈在

同心的環形間隙上，第二提出物物流必須很均勻地分佈在外環形空間和內環形空間中，以避免在反應空間中不穩定的反應過程。根據 EP-A-1 362 847 揭示的內容，這種不穩定的反應過程可由溫度變化以及反應空間的溫度分佈的不對稱性檢測。要求兩種提出物物流達到很均勻分佈在結構方面的費用很高。此外，在工業規模合成異氰酸酯期間無法完全排除形成很少量的固體，導致堵塞環形間隙，因此降低異氰酸酯裝置的可利用性。

根據 EP-A-1 449 826 揭示的內容，因增大反應器尺寸和相關的增大混合噴嘴的尺寸產生的缺陷可以藉由將中心物流分在幾個噴嘴上而迴避。EP-A-1 449 826 揭示了一種藉由相應之二胺的光氯化製備二異氰酸酯的方法，在此方法中，任選地用惰性氣體或者惰性溶劑的蒸氣稀釋的氣態二胺和光氣分別加熱至 200-600°C，然後在管式反應器中混合並反應。在此方法中，在管式反應器中設置了平行於管式反應器的軸排列的數量 $n \geq 2$ 個噴嘴，通過所述 n 個噴嘴將包含二胺的物流加入管式反應器中，藉由剩餘的自由空間將光氣物流加入管式反應器中。根據 EP-A-1 449 826 揭示的內容，與具有相同截面積的單一噴嘴(單獨噴嘴)相比，藉由在該文中揭示的方法實現縮短混合時間。因為顯著縮短了混合時間，對反應物接觸時間的分佈具有有利影響。反應物在同樣接觸時間內顯著縮短混合時間能夠明顯縮短在反應空間所需的停留時間，並能夠使用長度顯著縮短的反应空間。

在將 EP-A-1 449 826 中揭示的過程轉化為大規模

工業尺寸中，只藉由相應增加反應物進入反應空間的速度可以實現必需的短混合時間，例如，按照 WO2008/055898 揭示的，即使在使用交替噴嘴結構作為混合裝置時所要求的。增大進入速度的一個缺點是，只有在很長的混合管和反應器管的情況下，用於實現胺完全反應所需的停留時間的高流速才是可能的，尤其如果使用芳胺的情況。

【發明內容】

因此，本發明的目的是提供能夠藉由大工業規模的伯胺與光氣的氣相反應製備異氰酸酯的方法，該方法包括在同樣反應物進入速度下更快速混合反應物，同時降低混合單元堵塞的風險。

可藉由以下方法出乎意料地實現了該目的，在該方法中，伯胺與光氣在管式反應器中在高於所述胺的沸點溫度下在氣相中反應，提出物物流通過噴嘴設置進入反應空間，從而使一個提出物物流通過平行於反應空間軸排列的 $n \geq 1$ 個噴嘴送入反應空間，第二提出物物流通過在噴嘴周圍的自由空間送入該反應空間。該反應空間包含至少一運動混合裝置。

出乎意料的是，藉由將射流混合器原理與運動混合裝置結合，在不增加反應物的進入速度或者使用易於堵塞的噴嘴結構的情況下，仍可實現了在大工業規模上增大反應器尺寸和一個或多個混合噴嘴的尺寸，顯著縮短提出物物流的混合時間。於所屬技術領域中具有通常知識者並不能預見靜態和運動混合裝置的這種有利結

合，因為根據現有技術，不能證實使用運動混合器能有利於快速氣相反應。

【實施方式】

本發明提供一種由相應伯胺與光氣反應製備伯異氰酸酯的方法。在該方法中，伯胺與光氣在管式反應器中在高於該胺的沸點溫度反應。在具有反應空間的管式反應器中，

- a) 將至少一含光氣的提出物物流 P 和至少一含胺的提出物物流 A 通過噴嘴設置送入反應空間，所述噴嘴設置包括平行於管式反應器旋轉軸排列的 $n \geq 1$ 個噴嘴以及在噴嘴周圍的自由空間，和
- b) 將一個提出物物流 A 或 P 通過噴嘴送入反應空間，將另一個提出物物流通過噴嘴周圍的自由空間送入反應空間，和
- c) 該反應空間包含至少一運動混合裝置。

該管式反應器通常包括與流動方向實質上旋轉對稱的反應空間。在本發明內容中，“旋轉對稱”根據先前技術(例如參見 WO 2007/028 751 A1，第 3 頁，1.28 之後)，表示某一個物體或者空間(本文中為反應空間)在繞著旋轉軸旋轉的時候，具有旋轉對稱性。這種對稱可以是例如二次旋轉對稱軸(C2)，三次旋轉對稱軸(C3)或四次旋轉對稱軸(C4)，或者較佳的是完全旋轉對稱性(C_{∞})。因此，例如邊界為橢圓形的區域具有二次旋轉對稱軸。再例如，圓形邊界的區域具有完全旋轉對稱性。

最佳的是，在本發明中使用的管式反應器在流動方

向上具有擴寬、保持恆定以及/或者減小的流經截面積，還任選僅在一些區段（section）具有上述流經截面積。

流經截面為卵形或者由任何所需閉合平面多邊形構成的反應空間都不是較佳的，但是原則上也可能的。

在本發明的內容中，詞語“平行於管式反應器軸排列的噴嘴”應理解為表示在特定噴嘴的中心軸方向與反應器中心軸方向之間的夾角偏差小於 5 度，較佳的是小於 3.5 度。

在本發明的較佳實施方式中，平行於管式反應器軸排列的 n 個噴嘴，當 n 是大於 1 的正整數時，較佳的是具有相同的直徑。各噴嘴最較佳的是在製造公差的範圍內具有相同的結構。

當 n 為大於 1 的正整數時， n 個噴嘴以平行於管式反應器軸排列的設置較佳的是在繞反應器軸的圓環上。在另一個實施方式中，如果使用 $n > 2$ 個獨立噴嘴， $n-1$ 個獨立噴嘴可位於繞一個中心設置的噴嘴的圓環上。具體地，當 n 是大於 1 的正整數時， n 個以平行於反應器軸排列的噴嘴的設置是旋轉對稱的。

在另一個較佳實施方式中，當 n 至少是 1 的正整數時， n 個以平行于管式反應器軸排列的噴嘴各自藉由撓性或剛性連接件與一個提出物物流的進口連接。剛性連接件可以是管線部件，撓性連接件可以是例如軟管或較佳的是補償器。

在本發明方法的另一個較佳實施方式中，通過 n 個平行於管式反應器軸排列的噴嘴將胺（即，至少一含胺

的提出物物流)送入反應器，其中， n 為至少 1 的正整數。在此實施方式中，光氣(即，至少一含光氣的提出物物流)引入噴嘴周圍的空間，即由反應器壁和至少一個胺噴嘴劃界的空間。如果胺物流只通過一個噴嘴(即 $n = 1$)送入反應空間，該噴嘴較佳的是中心位於反應器中反應空間的縱軸上。

在本發明方法的另一個實施方式中，通過 n 個平行於管式反應器軸排列的噴嘴將光氣(即，至少一含光氣的提出物物流)送入反應器，其中， n 為至少 1 的正整數。在此實施方式中，胺(即，至少一個含胺的提出物物流)引入噴嘴周圍的空間，即由反應器壁和至少一光氣噴嘴劃界的空間。如果光氣物流只通過一個噴嘴(即 $n = 1$)送入反應空間，該噴嘴較佳的是中心位於反應器中反應空間的縱軸上。

在本發明的方法中，提出物物流較佳的是以連續方式送入反應空間，較佳的是進入反應空間的速度比值為 2 和 20 之間，更較佳的是 3-15，最較佳的是 4-12。較佳地，通過以平行於管式反應器軸排列的 n 個噴嘴送入反應空間的提出物物流以較高流速進入反應器。該提出物物流最佳的是含胺的提出物物流 A。

在本發明方法的具體實施方式中， $n \geq 1$ 個平行於管式反應器軸排列的噴嘴，或當 $n=1$ 時，較佳的是在反應器中的中心位置的噴嘴可配備有另外的產生湍流的元件，例如，蛇管、螺旋蛇管或者以一角度引入流動中的圓形或正方形板。

在本發明方法的又一個較佳實施方式中，在噴嘴周

圍的自由空間由反應器壁和 $n \geq 1$ 個噴嘴劃界，該自由空間包含至少一個，較佳的是至少兩個流動等化器(equalizer)和/或流動整流器(flow rectifier)，它們使在該空間中在其整個截面上流動速度均等。例如，可以使用多孔板塔盤、篩網、燒結的金屬、玻璃料或鬆散材料，較佳的是多孔板塔盤作為流動等化器。同樣可以使用蜂窩體結構和管式結構作為流動整流器，如 EP-A-1 362 847 中揭示的。

與靜態混合裝置不同，在本發明內容中，運動混合裝置應理解為表示旋轉或藉由振動而運動的元件。合適的混合裝置的例子包括：攪拌器，例如螺旋槳攪拌器、斜角槳式攪拌器、圓盤攪拌器、葉輪攪拌器、十字臂攪拌器、錨式攪拌器、槳式攪拌器或柵格攪拌器、蛇管攪拌器(coiled stirrer)和齒盤攪拌器。攪拌器可以有一個或多個翼、槳葉、圓盤、臂或錨，它們可安裝在軸上。較佳的是翼或槳葉。翼、槳葉、圓盤、臂或錨可安裝在沿軸的不同位置，較佳的是它們安裝沿軸的相同位置。最佳的是安裝在軸的端部。較佳地，運動混合裝置具有一個以上的翼或多於一個的槳葉。翼或槳葉可呈一定角度或直線設置，可具有任何所需的形狀或曲線。

運動混合裝置的旋轉速度可以慢或快，快定義為 $> 1,000$ 轉/分鐘(rpm)，慢定義為 $\leq 1,000$ 轉/分鐘。運動混合裝置較佳的是具有慢的旋轉速度。

該至少一運動混合器可採用各種方法驅動。具體地，其可以藉由外部驅動裝置或者利用送入該反應空間的至少一個提出物物流的脈衝來驅動。最佳地，該至少

一運動混合裝置以一定方式驅動，使特定混合裝置的運動配件(如軸)不穿過反應器壁引入。當使用熱光氣時，這點從安全角度特別重要。

在本發明內容中，外部驅動裝置應理解為表示位於反應器外部的那些驅動裝置。合適的外部驅動裝置的例子包括：馬達，特別是電動機，驅動能量較佳的是間接傳動到運動混合裝置(即，運動混合裝置的運動元件沒有以穿過反應器壁方式引入)。合適的間接驅動表示可例如在此提到的磁耦合驅動。

還可以利用至少一個提出物物流的脈衝來驅動至少一運動混合裝置。為此，一方面，可以利用通過 $n \geq 1$ 個平行於管式反應器旋轉軸排列的噴嘴和/或藉由在所述噴嘴周圍的自由空間進入反應空間的提出物物流 A 和/或 P 的脈衝驅動所述運動混合裝置，即，在這種情況，利用反應空間中的流動脈衝來驅動該反應空間中的運動混合裝置。在反應空間中的至少一運動混合裝置還較佳的是可藉由至少一軸與驅動螺旋槳(在反應空間的外部)連接。較佳地，驅動螺旋槳進入反應空間之前處於流動方向，特別是在提出物物流 A 和/或提出物物流 P 中。在特別較佳的實施方式中，驅動螺旋槳在通過 $n \geq 1$ 個平行於管式反應器旋轉軸排列的噴嘴送入的提出物物流中。在另一個較佳的實施方式中，驅動螺旋槳在通過噴嘴周圍的自由空間區域送入的提出物物流中。

驅動螺旋槳可具有一個或多個翼、槳葉、圓盤、臂或錨。較佳的是翼或槳葉。較佳地，驅動螺旋槳具有多於一個的翼或多於一個的槳葉，它們較佳的是以一定角

度安裝在軸上。

如果使用多於一個的運動混合裝置，數個運動混合裝置較佳的是採用相同的方法驅動，即所有運動混合裝置較佳的是藉由外部驅動裝置或者利用至少一個提出物物流的脈衝驅動。較佳地，每個運動混合裝置具有獨立的驅動螺旋槳，但是也可以設想由一個驅動螺旋槳驅動幾個運動混合裝置。較佳地，外部驅動裝置只驅動一個運動混合裝置，但是也可以設想由一個外部驅動裝置驅動數個運動混合裝置。較佳地，每個運動混合裝置與一個驅動螺旋槳連接，但是，也可以設想每個運動混合裝置由多於一個的驅動螺旋槳驅動。

運動混合裝置在反應空間內。在本發明的內容中，反應空間始於從平行於管式反應器軸排列的 $n \geq 1$ 個噴嘴的流動方向上的流動出口，其中， n 是至少為 1 的正整數。從 $n \geq 1$ 個平行於管式反應器軸排列的噴嘴的流動出口，提出物物流開始混合，因為氣相反應的速度，伯胺立刻開始光氣化。

至少一運動混合裝置可位於反應區中的任何所需位置，較佳地，所述至少一運動混合裝置在流動方向上離開反應空間的起始點的距離小於 $5 \times D$ ，最佳的是小於 $3 \times D$ 。在本內容中， D 表示在離開噴嘴出口之高度處的反應空間的最大直徑。如果在反應區中存在幾個運動混合裝置，較佳的是它們在該反應區具有相同的位置。

該運動混合裝置可以中心位於反應器的軸上，但是也可以設想該運動混合裝置相對於反應器軸的偏心位置。

如果在反應空間使用一個以上的運動混合裝置，它們較佳的是位於圍繞反應器軸的圓環上。在另一個實施方式中，運動混合裝置可位於圍繞中心設置的運動混合裝置的圓環上。如果使用多於一個的運動混合裝置，較佳的是以對稱方式設置。

在另一個較佳的是的實施方式中，反應器具有 $n > 1$ 個平行於反應空間的軸排列的噴嘴和 $m \geq 1$ 個運動混合裝置，其中 n 和 m 各自是正整數，較佳的是全部設置為對稱的。在另一個特別佳的實施方式中， $n > 1$ 個平行於反應空間的軸排列的噴嘴和 $m \geq 1$ 個移動混合器的設置較佳的是相對於反應器軸為對稱的，其中 n 和 m 各自是正整數。

至少一運動混合裝置的翼、槳葉、圓盤、臂或錨可具有不同的長度。如果使用特徵為完全旋轉對稱性的反應空間，最大長度限定為該反應器直徑的一半。相反，如果使用特徵為 C_2 對稱性的反應空間，這些配件的最大長度由較短反應器直徑的一半得到。較佳地，翼、槳葉、圓盤、臂或錨距反應空間壁的距離為 $0.01 \times D$ ，最較佳的是 $0.1 \times D$ ，其中 D 具有如上所述的定義。

藉由在反應空間中的至少一運動混合裝置，改進了提出物混合，該混合器中的一個提出物物流通過 $n \geq 1$ 個平行於反應空間軸排列的噴嘴送入該反應空間，第二提出物物流通過剩餘的自由空間送入反應空間。

在至少一運動混合裝置排列在位於至少一個平行於反應空間軸的噴嘴的軸的情形中，因為離開平行於管式反應器軸排列的噴嘴的提出物射流發生分歧

(diverge)，因此與離開該自由空間的提出物物流更快速混合，故改進了混合。

在反應器具有 $n > 1$ 個平行於反應空間軸排列的噴嘴和 $m \geq 1$ 個運動混合裝置(其中 n 和 m 各自是正整數，並較佳的是相對於反應器軸對稱設置)的實施方式情況， $m \geq 1$ 個運動混合裝置具有藉由增加湍流和扭轉流動來強化提出物氣流混合的效果。

因為反應空間有至少一運動混合裝置，因此有可能在同樣的反應物進入速度下增大噴嘴的直徑，而不降低因此發生射流的混合速度，並且沒有延長混合時間和延長接觸時間的不利結果。特別意外的是，緩慢運作的運動混合裝置產生足夠的附加湍流，可將混合區縮短達 40 %。

較佳的是轉化為氣相但不發生分解的伯胺可用於本發明的方法。特別合適的胺是具有 1-15 個碳原子的脂族烴或環脂族烴，特別是二胺。尤其合適的胺是 1,6-己二胺，5-胺基-1,3,3-三甲基環己烷甲基胺(IPDA)和 4,4'-二胺基二環己基胺(4,4'-Diaminodicyclohexylamine)。最較佳的是使用 1,6-己二胺(HAD)。

在本發明的方法中同樣較佳的是使用較佳在不分解的情況下能轉化為氣相的芳族胺。較佳的芳族胺例子為甲苯二胺(TDA)，特別是 2,4-TDA 和 2,6-TDA 及其混合物；苯二胺；萘二胺(NDA)；以及 2,2'-, 2,4'-或 4,4'-亞甲基二苯基二胺(MDA)或其異構體混合物。最較佳的是的是甲苯二胺(TDA)，特別是 2,4-TDA 和 2,6-TDA 及

其混合物。

在進行本發明的方法之前，通常將起始原料的胺汽化和加熱至 200-600°C，較佳的是 200-500°C，最佳的是 250-450°C，任選地以用 N₂, He 或 Ar 之類的惰性氣體或者惰性溶劑(例如芳烴，其任選被鹵素取代，例如為氯苯或鄰二氯苯)的蒸氣稀釋的形式加入反應空間內。

起始原料胺的汽化可以在任何已知的汽化設備中進行。較佳的汽化系統是在降膜蒸發器(falling film evaporator)上高迴圈輸出的條件下引入少量加工物料(work content)，並且為了將胺受熱的影響減至最小，任選將惰性氣體或惰性溶劑的蒸氣送入該系統的那些系統。

在本發明的一個最佳的實施方式中係使用一種汽化系統，使得少量的加工物料(work content)在至少一個微型熱交換器或者微型蒸發器上循環。例如在 EP-A-1 754 698 中揭示了使用合適的熱交換器進行胺的汽化。EP-A-1 754 689 的第 [0007]-[0008] 段和第 [0017]-[0039] 段中揭示的設備適合用於本發明的方法。

氣態胺仍能含有未汽化的胺液滴(氣溶膠)。但是，所述氣態的胺較佳的是實質上不含未汽化之胺的液滴，也就是說，以胺的總重量為基準計，不大於 0.5 重量%，最佳的是不大於 0.05 重量%的胺以未汽化之胺的液滴形式存在，剩餘部分的胺都以蒸氣形式存在。最佳的是，所述氣態的胺不含未汽化之胺的液滴。

起始原料胺的汽化和過熱較佳的是分幾個階段進行，以避免未汽化的液滴進入氣態胺物流中。特別佳的

是多階段汽化和過熱步驟，其中在汽化和過熱系統之間加入液滴分離器，以及/或者在汽化設備之間也可以達到液滴分離器的作用。例如，合適的液滴分離器的描述見 “Droplet Separation” A. Bürkholz, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim - New York - Basel - Cambridge, 1989。在氣態胺離開流動方向上的最後一個過熱器之後，已經被預熱至預定溫度的所述氣態胺以較佳的是 0.01-60 秒，更較佳的是 0.01-30 秒，最較佳的是 0.01-15 秒的平均停留時間加入反應器或者用於反應的噴嘴設置。在這種情況藉由一些技術措施減少重新形成液滴的風險，例如可以充分絕熱，以避免由於輻射而造成損失。藉由在進入反應器之前，形成實質上不含液滴的氣態胺物流，顯著增加了反應器的操作時間。

在本發明的方法中，使用相對於胺基過量的光氣來反應是有利的。較佳地，存在的光氣與胺基的莫爾比為 1.1 : 1 至 20 : 1，較佳的是為 1.2 : 1 至 5 : 1。也可以將光氣加熱至 200-600°C，任選地以用例如 N₂、He 或 Ar 之類的情性氣體或者用情性溶劑(例如芳烴，其包含或者不含鹵素取代基，例如氯苯或者鄰二氯苯)的蒸氣稀釋的形式加入反應空間。

在本發明的方法中，如上所述將獨立加熱的反應物通過噴嘴設置引入管式反應器的反應空間，並較佳的是考慮到合適反應時間而進行絕熱反應。然後較佳的是藉由冷卻該反應混合物至高於相應氨基甲醯氯(carbamic acid chloride)分解溫度的溫度，冷凝該異氰酸酯。

根據所使用的胺的性質、起始溫度、反應空間內溫

度的絕熱升高、胺轉換至光氣的莫爾比、用惰性氣體對反應組分進行的任意稀釋、以及所選擇的反應壓力，用於胺基與光氣完全反應製備相應的異氰酸酯基所需的停留時間為 0.05-15 秒。

如果對於特定系統完全反應的最短停留時間（根據所用的胺、起始溫度、絕熱升溫、反應物莫爾比、稀釋氣體、反應壓力決定）被超出的比例小於 20%，較佳的是小於 10%，則可以大部分避免形成次級反應產物，例如異氰脲酸酯 (isocyanurates) 和碳二亞胺 (carbodiimides)。

較佳地，反應空間和噴嘴設置都沒有會導致受熱並引起次級反應（例如形成異氰脲酸酯或碳二亞胺）的加熱表面，或者沒有會導致冷凝引起沉形成積的冷卻表面。在不考慮因輻射和傳導帶來任何損失的情況下，光氣和胺提出物較佳的是以這種方式絕熱反應。在本文中，所述混合單元和反應器中的絕熱升溫僅僅是藉由提出物流的溫度、組成和相對計量關係以及在混合單元和反應器內的停留時間確定的。

在本發明方法的較佳實施方式中，所用的反應器在所要求的反應條件下的物料藉由量 > 1 噸胺/小時，較佳的是為 2-50 噸胺/小時，最佳的是為 2-12 噸胺/小時。這些數值最佳的是用於甲苯二胺。在本文中，物料通過量表示每小時可以有所述物料通過量的胺在反應器中反應。

在反應空間內發生光氯化反應之後，較佳的是從所形成的異氰酸酯分離出至少包含異氰酸酯、光氣和氯化

氮的氣體反應混合物。這可以藉由以下方式進行，例如，在混合物離開反應空間之後在惰性溶劑中對離開反應空間的混合物進行連續冷凝，這是其他氣相光氯化製程已經推薦的做法(EP-A-0 749 958)。

但是，較佳的是，藉由以下製程過程進行冷凝，其中本發明方法中使用的反應空間具有至少一個區，向該區內噴入一種或多種合適的液流(“驟冷液”)，使得胺與光氣反應形成相應的異氰酸酯的反應中止。如 EP-A-1 403 248 所述，用該方法可以在不使用冷表面的情況下進行氣體混合物的快速冷卻。

在本發明特別佳的實施方式中，如 EP-A-1 403 248 所述，所述至少一個區(冷卻區)結合到驟冷階段之中。在本發明特別佳的實施方式中係使用兩個或更多個冷卻區，這些冷卻區與驟冷階段整合並一起操作，如在 EP-A-1 935 875 中關於結構和操作的揭示。

也可以不將反應器的一個或多個冷卻區與一個或多個驟冷階段整體整合(在 EP-A-1 935 875 中揭示)，而是將幾個反應器的冷卻區與驟冷階段整體組合。但是，較佳的是具有包括驟冷階段之至少一個冷卻區的反應器整體組合。

不考慮選擇的冷卻過程的特性，宜選擇至少一個冷卻區的溫度，使得該溫度高於相應異氰酸酯的氨基甲酰氯的分解溫度。異氰酸酯和適當時的共用作胺氣流和/或光氣物流中之稀釋劑的溶劑應最大程度地冷凝，或者最大程度地溶解於該溶劑，而過量的光氣、氯化氮和任選共用作為稀釋劑的惰性氣體最大程度地通過該冷凝

或驟冷階段，而沒有被冷凝或溶解。保持在 80-200°C、較佳的是 80-180°C 的溶劑(例如氯苯和/或二氯苯)，或者保持在這些溫度範圍的異氰酸酯，或者異氰酸酯與氯苯和/或二氯苯的混合物特別適合用於從氣態反應混合物選擇性分離異氰酸酯。基於在特定溫度、壓力和組成下的物理資料，於所屬技術領域中具有通常知識者可以很容易地確定在驟冷階段中冷凝或通過此階段未被冷凝的異氰酸酯之重量含量。同樣，可以很容易地確定通過驟冷階段而未被冷凝或者溶解在驟冷液中的過量光氣、氯化氫和任選用作稀釋劑的惰性氣體的重量含量。

通過反應空間的壓力梯度，可以確保產生流過反應空間而不發生顯著返混的氣態反應混合物，此適合本發明之方法。較佳的是在混合之前的提出物進料管線與冷凝或驟冷階段出口之間存在壓力梯度。較佳的是，所述混合之前的提出物進料管線內之絕對壓力為 200-3,000 毫巴，所述冷凝或驟冷階段之後的絕對壓力為 150-2,500 毫巴。但是，為了確保提出物的所述定向流動和良好混合，從所述提出物進料管道、通過反應空間、到冷凝或驟冷階段之後的壓差較佳的是保持至少 50 毫巴是適當的。

離開冷凝或驟冷階段的氣體混合物較佳的是在下游氣體清洗中用合適的洗滌液體清洗以移除殘餘的異氰酸酯，較佳的是之後以適合於所屬技術領域技術中具有通常知識者員的任何已知方式移除過量光氣。可以藉由以下方法實現該目的：冷阱(cold trap)，在惰性溶劑(例如氯苯或二氯苯)的吸收，或者在活性炭上的吸附和水

解。藉由光氣回收階段的氯化氫氣體可以用已知適合用於回收光氣合成中所需之氯氣的任何方式再循環。較佳的是用於氣體清洗之後得到的洗滌液隨後在反應空間的相應區內至少部分用作冷卻氣體混合物的驟冷液。

然後較佳的是藉由蒸餾對來自冷凝或驟冷階段的溶液或者混合物進行處理，製得純的異氰酸酯。

提供了以下實施例來說明本發明的具體實施方式。

實施例

實施例 1：沒有攪拌器的冷流動模式：

在環境條件下，空氣以 5.5 米/秒的速度從內徑 54 毫米的管流過，該管端部接有直徑 40 毫米的噴嘴，噴嘴中的空氣流速為 10 米/秒。空氣以自由射流從噴嘴射出進入敞開的半空間。為測定有效射流的擴張角，通過注射器在氣流中加入噴霧氣溶膠，採用視頻測量技術，在距噴嘴口下游 717 毫米的位置測定射流直徑為 167 毫米。轉換後，這相應於噴嘴射流的有效擴張角為 10.1° (總角度)。按照這種方式測定的有效擴張角係用作對噴嘴混合效率的度量。假設指定的外部流動(在噴嘴周圍的環形空間的直徑)，可計算由該射流和外部流動而來的混合路徑。

實施例 2：有攪拌器的冷流動模式：

在環境條件下，以 5.5 米/秒的速度，使空氣流過例如實施例 1 中使用的內徑 54 毫米的管。在所述管的軸上有一旋轉安裝的旋轉軸，其對著流動方向的一端固定有一螺旋槳，該螺旋槳直徑為 50 毫米，其上有 6 個設

置呈約 45° 角的葉片。在螺旋槳下游，所述管之端部有直徑 40 毫米的噴嘴，從噴嘴射出自由射流狀態的空氣進入敞開的半空間。管軸上的旋轉軸延伸至噴嘴口下游 20 毫米的位置。在該位置安裝攪拌器，該攪拌器具有六個平行於噴嘴排出的氣體流動方向排列的葉片，攪拌器的直徑為 40 毫米。藉由流動使旋轉軸上面對流動方向之端部上的螺旋槳移動，並藉由該旋轉軸將這種移動傳遞至噴嘴下游的攪拌器。藉由離心傳送攪拌器，以 10 米/秒軸向速度從噴嘴排出的空氣獲得從旋轉軸向外的徑向速度分量。為測定有效射流的擴張角，通過注射器在驅動螺旋槳的氣流中加入噴霧氣溶膠，採用視頻測量技術，在距噴嘴口下游 717 毫米的位置測量射流直徑為 253 毫米。轉換時，這相應於噴嘴射流的有效擴張角為 16.9° (總角度)。假設指定的外部流動(噴嘴周圍的環形空間的直徑)，與實施例 1 相比這種明顯更大的噴嘴射流擴張角導致射流與這種外部流動相應較短的混合路徑。在噴嘴周圍的環形空間的直徑假設是恆定的的情況下，根據以下等式可計算混合路徑長度的比例：

$$\frac{\text{實施例 2 混合路徑長度}}{\text{實施例 1 混合路徑長度}} = \frac{\tan(0.5 \cdot \text{實施例 1 擴張角})}{\tan(0.5 \cdot \text{實施例 2 擴張角})}$$

在這種情況，實施例 2 的混合路徑長度僅為實施例 1 混合路徑長度的 60%，即，可以說該攪拌器具有將混合路徑長度縮短 40% 的效果。

實施例 3：TDA 光氣化 (根據本發明):

將作為提出物物流 A 的 1.9 噸/小時的 2,4-和 2,6-甲 苯二胺(80：20)的蒸氣通過噴嘴送入旋轉對稱的反應空間，光氣與氣態 HCl 作為提出物物流 P 通過在噴嘴周圍的自由空間送入該反應空間。提出物流 A 和 P 各自獨立地加熱至高於 300°C。在噴嘴下游，反應空間具有攪拌器，該攪拌器藉由一安裝旋轉軸固定到噴嘴上，該攪拌器由噴嘴排出的流體之脈衝驅動。該旋轉軸不穿過反應器壁。攪拌器包括六個葉片，均勻分佈在圓周上。反應空間中的反應在絕熱條件下進行，停留時間小於 10 秒，反應器出口溫度約為 430°C。將該氣體混合物藉由冷凝階段，從而冷卻到約 165°C 的氣體溫度。將得到的冷凝物通入蒸餾工序(sequence)，得到純 TDI。在之後的洗滌步驟中，用鄰二氯苯洗滌未冷凝的氣體混合物，藉由吸收將副產物 HCl 與過量的光氣分離。洗滌步驟中得到的鄰二氯苯用於冷凝步驟。

TDA 進料管線之壓力和冷凝階段氣體出口之壓力間的壓差為 10 毫巴，以實現從進料管線的定向氣體流動。

在 200 小時的試驗時間後，壓差為 11 毫巴，因此在大規模工業測量儀器的測量精確度範圍內未改變。檢查顯示沒有固體沉積。

雖然在前文中為了說明之目的，對本發明進行了詳細的描述，但應理解，這些詳細描寫僅僅是為此目的，在不偏離本發明的精神和範圍的情況下，所屬技術領域中具有通常知識者可對其作出變化，本發明僅由申請專

利範圍所限定。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種製備伯異氰酸酯的方法，包括使伯胺與光氣在管式反應器中在高於所述伯胺的沸點溫度中反應，所述管式反應器包括反應空間，其中：
 - a) 將至少一含光氣的提出物物流 P 和至少一含胺的提出物物流 A 通過噴嘴設置送入反應空間，所述噴嘴設置包括平行於管式反應器旋轉軸排列的一個或多個噴嘴以及在噴嘴周圍的自由空間，和
 - b) 將一個提出物物流 A 或 P 通過一個或多個噴嘴送入反應空間，將另一個提出物物流通過一個或多個噴嘴周圍的自由空間送入反應空間，和
 - c) 該反應空間包括至少一運動混合裝置。
2. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該至少一運動混合裝置是攪拌器。
3. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該至少一混合裝置不具有穿過所述管式反應器之器壁的運動配件。
4. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該至少一混合裝置不含外部驅動。
5. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該至少一混合裝置藉由至少一提出物物流 A 或 P 的脈衝所驅動。
6. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該至少一混合裝置藉由磁耦合方式與一外部驅動連接。
7. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中將該至少一含

胺的提出物物流 A 通過一個或多個噴嘴送入反應空間，該至少一含光氣的提出物物流 P 通過一個或多個噴嘴周圍的自由空間送入反應空間。

8. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中胺與光氣的反應藉由絕熱反應過程進行。
9. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中反應空間是實質上旋轉對稱，在其全部長度上具有在流動方向上擴寬、保持恆定和/或減小的流經截面積。
10. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中反應空間是實質上旋轉對稱，具有其流經橫截面積在流動方向上擴寬、保持恆定和/或減小的區段。
11. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中使用己二胺、異佛爾酮二胺、2,4-和/或 2,6-甲苯二胺、亞甲基二苯基二胺、萘二胺或者它們的混合物作為伯胺。
12. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中之反應器的物料通過量 > 1 噸胺/小時。