

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) СКОРРЕКТИРОВАННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Примечание: библиография отражает состояние при переиздании

(21)(22) Заявка: 2012104324/04, 26.06.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.06.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
09.07.2009 DE 102009032413.5

(43) Дата публикации заявки: 20.08.2013 Бюл. № 23

(45) Опубликовано: 10.04.2015

(15) Информация о коррекции:
Версия коррекции №1 (W1 C2)(48) Коррекция опубликована:
20.12.2015 Бюл. № 35(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2009/037179 A1, 26.03.2009 (см.
прод.)(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 09.02.2012(86) Заявка РСТ:
EP 2010/003916 (26.06.2010)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/003532 (13.01.2011)Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОЦИАНАТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения изоцианатов путем взаимодействия в газовой фазе первичных аминов с фосгеном в стехиометрическом избытке. Согласно предлагаемому способу на стадии а) амин взаимодействует с фосгеном в реакторе при температуре выше температуры кипения этого амина, причем образуется жидкий поток, содержащий изоцианат, и газообразный поток,

(72) Автор(ы):
БРУНС Райнер (DE),
ЛОРЕНЦ Вольфганг (DE),
ШТЕФФЕНС Фридхельм (DE),
ШТУТЦ Херберт (DE)(73) Патентообладатель(и):
БАЙЕР МАТИРИАЛЬСАЙЕНС АГ (DE)

R U 2 5 4 6 1 2 5 C 9

R U 2 5 4 6 1 2 5 C 9

содержащий HCl и фосген. На стадии b) газообразный поток, полученный на стадии а), содержащий HCl и фосген, сначала в последовательности из ступени абсорбции в изотермическом режиме и ступени абсорбции в адиабатическом режиме разделяется на газообразный поток, содержащий HCl, и жидкий поток, содержащий фосген. На стадии с) жидкий поток, содержащий фосген, полученный на стадии

R U 2 5 4 6 1 2 5 C 9

b), разделяется на газообразный поток, содержащий фосген, и жидкий поток. На стадии d) газообразный поток, содержащий фосген, полученный на стадии c), возвращается в реакцию на стадию a), причем e) давление в газообразном потоке, содержащем фосген, полученном на стадии c), выше, чем давление в жидким потоке, содержащем фосген, полученном на стадии b). Способ позволяет регенерировать избыток фосгена, использующегося в реакции, и минимизировать его потери, что приводит к упрощению процесса и повышению его рентабельности. 7 з.п. ф-лы, 6 пр.

b), разделяется на газообразный поток, содержащий фосген, и жидкий поток. На стадии d) газообразный поток, содержащий фосген, полученный на стадии c), возвращается в реакцию на стадию a), причем e) давление в газообразном потоке, содержащем фосген, полученном на стадии c), выше, чем давление в жидким потоке,

(56) (продолжение):

WO 2008/086922 A1, 24.07.2008RU 2007115147 A, 10.11.2008

R U 2 5 4 6 1 2 5 C 9

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

Note: Bibliography reflects the latest situation

(21)(22) Application: 2012104324/04, 26.06.2010

(24) Effective date for property rights:
26.06.2010

Priority:

(30) Convention priority:
09.07.2009 DE 102009032413.5

(43) Application published: 20.08.2013 Bull. № 23

(45) Date of publication: 10.04.2015

(15) Correction information:
Corrected version no1 (W1 C2)(48) Corrigendum issued on:
20.12.2015 Bull. № 35

(85) Commencement of national phase: 09.02.2012

(86) PCT application:
EP 2010/003916 (26.06.2010)(87) PCT publication:
WO 2011/003532 (13.01.2011)

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

BRUNS Rajner (DE),
LORENTs Wolfgang (DE),
ShTEFFENS Fridkhel'm (DE),
ShTUTTs Kherbert (DE)

(73) Proprietor(s):

BAJER MATIRIAL'SAJENS AG (DE)

R U 2 5 4 6 1 2 5 C 9

(54) METHOD OF OBTAINING ISOCYANATES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to method of obtaining isocyanates by interaction of primary amines with phosgene in stoichiometric excess in gas phase. In accordance with claimed method at stage a) amine interacts with phosgene in reactor at temperature higher than temperature of said amine boiling, with formation of isocyanate-containing liquid flow, and HCl and phosgene-containing gaseous flow. At stage b) HCl and phosgene-containing gaseous flow, obtained at stage a), first in succession from the step of absorption in isothermal mode and step of absorption in adiabatic mode is divided into HCl-containing gaseous flow and

phosgene-containing liquid flow. At stage c) phosgene-containing liquid flow, obtained at stage b), is divided into phosgene-containing gaseous flow and liquid flow. At stage d) phosgene-containing gaseous flow, obtained at stage c), is returned into reaction to stage a), with e) pressure in phosgene-containing gaseous flow, obtained at stage c) being higher than pressure in liquid phosgene-containing flow, obtained at stage b).

EFFECT: method makes it possible to regenerate excess of phosgene, applied in reaction, and minimise its loss, which results in process simplification and increase of its profitability.

8 cl, 6 ex

Данное изобретение касается способа получения изоцианатов путем взаимодействия первичных аминов с фосгеном в стехиометрическом избытке в газовой фазе, при котором избыточный фосген затем регенерируют и возвращают в реакцию.

Изоцианаты получают в больших количествах, и они преимущественно служат в качестве исходных веществ для получения полиуретанов. В большинстве случаев их получение осуществляется путем взаимодействия соответствующих аминов с фосгеном, причем фосген используют в стехиометрическом избытке. Взаимодействие амина с фосгеном может осуществляться как в газовой фазе, так и в жидкой фазе. В случае этих синтезов избыточный фосген, как правило, по меньшей мере частично выходит вместе с выделяющимся в реакции газообразным побочным продуктом - хлороводородом, так что для экономически эффективного режима синтеза изоцианата необходимо отделять избыточный фосген от побочного продукта - хлороводорода - и возвращать обратно в реакцию.

Данное изобретение касается, в частности, способа регенерации избытков фосгена, а именно тех, что выделяются при получении изоцианатов из аминов и фосгена при газофазном фосгенировании, и подачи регенерированного фосгена обратно в газофазный реактор.

Из уровня техники известны различные способы получения изоцианатов взаимодействием аминов с фосгеном в газовой фазе.

В европейской заявке на патент EP-A-289840 описывается получение алифатических диизоцианатов при помощи газофазного фосгенирования, причем фосген используют в избытке. В публикации описывается, что выходящий из реакции газовый поток по известному способу может освобождаться от избыточного фосгена, причем упоминается охлаждаемая ловушка или абсорбция в растворителе при температуре от -10°C до 8°C или адсорбция и гидролиз на активированном угле. В примере 1 лоток газа, выходящий из реакции, освобождается от фосгена путем адсорбции в колонне с активированным углем. В публикации показывают, что в результате приложения разности давлений между подведением в реакционное пространство и выходом из этого реакционного пространства может регулироваться скорость движения потока в реакционном пространстве, однако не предлагается, как получить эту разность давлений. Недостатком предложенного способа является, прежде всего, то, что при обработке такого типа избыточный фосген ликвидируется и больше не может использоваться в реакции, а следовательно, не предоставлено экономически выгодного производства.

Европейская заявка на патент EP-A 570799 касается способа получения ароматических диизоцианатов, отличающегося тем, что взаимодействие соответствующего диамина с фосгеном, присутствующим в избытке, проводится в трубчатом реакторе при температуре выше температуры кипения диамина в течение среднего времени воздействия от 0,5 до 5 секунд. В публикации описывается, что газовая смесь, выходящая со стадии конденсации в реакторе, может освобождаться от фосгена известным способом. При этом упоминается охлаждаемая ловушка, абсорбция холодным растворителем, а также адсорбция и гидролиз на активированном угле. Пример описывает гидролиз избыточного фосгена с помощью воды. Эта ликвидация избыточного фосгена с точки зрения экономически эффективного проведения процесса является невыгодной.

В патентной заявке Великобритании GB-A-1165831 описывается способ получения изоцианатов в газовой фазе, при котором взаимодействие парообразного амина с фосгеном проводится при температурах между 150°C и 300°C в трубчатом реакторе, оснащенном механической мешалкой и нагревательной рубашкой для поддержания

температуры. Недостатком предлагаемого способа является, во-первых, применение быстро вращающейся мешалки, а также приведение ее в движение извне при помощи проходящего сквозь стенку реактора вала, поскольку такое перемешивающее устройство при использовании фосгена требует очень больших затрат на уплотнительные

5 соединения, необходимые по технике безопасности. В примере описывается, что пары, выходящие из реактора, абсорбируются с помощью поглощения холодным монохлорбензолом. Не дается никакого руководства к тому, может ли и каким образом фосген, абсорбированный растворителем, может снова использоваться в реакции.

В патенте Великобритании GB 737442 описывается способ регенерации жидкого

10 фосгена из газовых смесей, содержащих хлороводород (HCl) и фосген, путем того, что эта газовая смесь проходит вверх через охлаждающее устройство, охлажденное до температуры от -40 до -60°C, причем фосген конденсируется и стекает в резервуар для хранения. В этой публикации не предлагается того, как регенерированный жидкий

15 фосген может применяться в газофазной реакции. Недостатком предложенного способа является то, что газообразный HCl, выходящий из охлаждающего устройства, еще содержит значительные количества фосгена, которые, таким образом, являются потерянными для реакции фосгенирования. Кроме того, недостатком является то, что конденсация проводится на очень низком, а следовательно, энергетически затратном

температурном уровне.

20 В патенте США US 2764607 описывается способ регенерации фосгена из газовой смеси с HCl из производства хлорформиатов. Для этого газ, выходящий из конденсатора, который смонтирован на реакционном сосуде, сначала приводится в контакт с холодным растворителем, причем фосген абсорбируется растворителем. За этим следует стадия

25 экстракции, в которой фосген совместно с частично абсорбированным попутно HCl непрерывно отделяется в дистилляционной колонне от растворителя. За этим следует очистка полученного газового потока путем конденсации растворителя, а затем сжижение фосгена, который подается в резервуар для хранения жидкости. В публикации не предлагается технического решения того, какие соотношения давлений преобладают между стадией абсорбции и стадией экстракции. Недостатком предложенного способа

30 является то, что хранение жидкого фосгена сопровождается большой возможностью возникновения опасности.

Согласно техническому решению европейского патента EP 1849767 рациональный процесс производства изоцианатов подразумевает отделение и извлечение избыточного фосгена из сопряженного продукта HCl, а также получение HCl достаточной чистоты,

35 так что он может применяться в других синтезах и областях использования без дополнительной обработки. Для этого в публикации предлагается способ, в котором газовая смесь подвергается абсорбции растворителем за две стадии, причем первая стадия проводится в изотермических, а вторая стадия - в адиабатических условиях. При этом получается раствор фосгена в абсорбирующем агенте, а также газообразный HCl

40 желаемой чистоты. В публикации описывается, что для производства изоцианатов по газофазному способу полученный раствор фосгена на следующей стадии может подвергаться десорбции, причем согласно техническому решению европейского патента EP 1849767 абсорбция предпочтительно проводится при низких температурах и высоких давлениях, а десорбция предпочтительно при высоких температурах и низких давлениях.

45 Альтернативный способ разделения газообразных смесей из хлороводорода и фосгена описывается в немецкой заявке на патент DE 10260084. В публикации предлагается способ, в котором фосген конденсируется при повышенном давлении, а эта конденсированная фаза на следующей стадии процесса для удаления хлороводорода

из кубового продукта - фосгена, то есть в жидкой фазе, подвергается отгонке. Отгонка необходима, поскольку по причине повышенного давления в конденсате растворяются значительные количества HCl, а они, согласно техническому решению публикации, неблагоприятно сказываются на реакции фосгенирования. Недостатком предложенного способа является то, что по причине преобладающего давления при конденсации необходима дополнительная стадия процесса для отделения растворенного HCl. Этот документ не дает указаний для регенерации газообразного фосгена. В публикации описывается, что разделение системы HCl-фосген может проводиться при высоком давлении, однако это повышает риск с точки зрения техники безопасности. К тому же создание высокого давления является энергетически затратным. В качестве альтернативы описывается разделение при очень низких температурах, которое, однако, также является затратным с энергетической точки зрения и к тому же приводит к высоким содержаниям HCl в жидкой фазе, содержащей фосген.

В международной заявке WO 2007014936 предлагается способ получения

диизоцианатов путем взаимодействия диаминов с фосгеном в стехиометрическом избытке, причем избыточный фосген по меньшей мере частично снова подается в реакцию, и причем поток фосгена в реактор перед смешиванием с амином содержит менее чем 15% масс. HCl. Тем самым согласно техническому решению этой публикации должно улучшаться время эксплуатации реакторов, поскольку должны снижаться отложения гидрохлоридов аминов. Недостатком такого высокого содержания инертного газообразного HCl в газообразном фосгене является то, что оно приводит к необходимости использования больших установок и вместе с этим к высокой стоимости производства оборудования. Кроме того, инертный газообразный HCl в газообразном фосгене увеличивает поток, циркулирующий в цикле, что ведет к увеличению производственных издержек. Таким образом, в общем всегда желательно минимизировать нагрузку по инертному газу в процессе. В качестве варианта исполнения описывается, что избыточный фосген и образующийся хлороводород сначала отделяется от в основном газообразной реакционной смеси, затем избыточный фосген по меньшей мере частично снова возвращается обратно в реакцию, причем из этого возвращенного фосгена хлороводород отделяется таким образом, что поток фосгена перед смешиванием с потоком амина содержит менее 15% масс. HCl. В публикации описывается, что это разделение предпочтительно проводится с помощью сочетания перегонки и промывки. При этом фосген вымывается из потока, содержащего хлороводород, с помощью промывочной жидкости. Отделение фосгена и хлороводорода из этой насыщенной промывочной среды предпочтительно осуществляется перегонкой. Промывка и перегонка согласно описанию могут проводиться при давлениях от 1 до 10 бар по абсолютной величине. В публикации не предлагается относительных соотношений давления между промывкой и перегонкой.

Согласно техническому решению международной заявки WO 2008086922 в реакции

газофазного фосгенирования фосген перед смешиванием с амином может содержать не более чем 1000 масс. м.д. хлора, поскольку в противном случае из-за высоких температур возникала бы опасность появления хрупкости материалов. Согласно этому техническому решению по причине расщепления фосгена при высоких температурах постоянно образуется определенное количество хлора, так что необходимо отделение этого хлора. Для этого в публикации предлагается вариант исполнения, в котором газовая смесь, содержащая фосген, HCl и хлор, сначала подвергается частичной конденсации (стр.18, строка 30) и промывке (стр.19, строка 18) соответственно при абсолютном давлении от 0,1 до 20 бар. При этом получается жидкая фаза, содержащая

фосген, промывочную среду, HCl и хлор. Эта фаза потом в процессе ректификации освобождается от легкокипящих компонентов - хлора и HCl при абсолютном давлении от 1 до 5 бар. На следующей да этим стадии во время ректификации при абсолютном давлении от 1 до 5 бар (стр.21, строка 2) фосген и промывочная среда отделяются друг от друга, причем получается поток фосгена с желаемым содержанием хлора, который снова может использоваться при фосгенировании. Таким образом, согласно общему техническому решению этой публикации предпочтительно проводить частичную конденсацию и промывку при более высоком давлении, чем стадию ректификации. Кроме того, согласно техническому решению этой публикации, чтобы получить из промывочной среды, насыщенной фосгеном, газообразный фосген с чистотой, достаточной для реакции фосгенирования, необходим двухстадийный процесс перегонки.

В международной заявке WO 2009037179 предлагается способ получения изоцианатов в газовой фазе, причем фосген на всех стадиях процесса в основном присутствует в газообразном виде, и таким образом, можно отказаться от подведения энергии для испарения жидкого фосгена. Согласно техническому решению публикации это достигается путем того, что газообразный фосген, полученный при производстве фосгена, вводится в газофазное фосгенирование, в частности, без промежуточной конденсации.

Кроме того, эта публикация описывает способ отделения фосгена от газовой смеси с HCl и обратной подачи отделенного фосгена в газофазное фосгенирование путем комбинированной промывки и многоступенчатой перегонки, которая проводится при абсолютном давлении от 1 до 10 бар. В публикации не предлагается относительных соотношений давления между промывкой и перегонкой.

В публикации излагается, что сначала на первой стадии при помощи промывки газовой смеси фосген-HCl с помощью промывочной жидкости получается промывочная жидкость, насыщенная фосгеном и HCl. За этим следует первая стадия перегонки, в которой HCl в максимально возможной степени удаляется из промывочного раствора, содержащего фосген, и снова возвращается на предшествующую стадию промывки, с последующей второй стадией перегонки, в которой получаемый ранее промывочный раствор разделяется на газообразный фосген и промывочную жидкость, насколько возможно не содержащую фосгена. Газообразный фосген подается в газофазное фосгенирование, в то время как промывочная жидкость снова используется для промывки газовой смеси фосген-HCl. Следовательно, согласно общему техническому решению этой публикации необходим двухстадийный процесс с перегонкой с обратной подачей HCl на предыдущую стадию промывки, чтобы регенерировать и иметь возможность использовать для газофазного фосгенирования фосген из газовой смеси, содержащей этот фосген и HCl.

Так, неожиданным образом было обнаружено, что для регенерации фосгена из газовых смесей, содержащих фосген и HCl, таких которые образуются в реакторе в результате взаимодействия фосгена в стехиометрическом избытке с первичными аминами, и последующего возвращения регенерированного фосгена в реактор, прежде всего, подходит последовательность из двух стадий процесса. При этом на первой стадии (разделении смеси HCl-фосген) газовая смесь, содержащая HCl и фосген, которая выходит из реактора, разделяется на газообразный поток, в основном содержащий HCl, и жидкий поток, содержащий фосген, а на второй стадии (извлечении газообразного фосгена) получаемый перед этим жидкий поток по меньшей мере частично переводится в газообразный поток, содержащий фосген, причем давление на первой стадии процесса ниже, чем давление на второй стадии процесса. Использование способа согласно

изобретению с условиями проведения процесса по изобретению делает возможным отказ от элементов, повышающих давление, на пути прохождения газообразного, возвращаемого обратно в реактор фосгена. Тем самым повышается безопасность производственного оборудования. Прежде всего, тем самым достигается отказ от

5 элементов, повышающих давление во всем объеме газообразного фосгена. В частности, при помощи способа согласно изобретению возможно регенерировать газообразный фосген из газовых смесей, содержащих фосген и HCl, без того чтобы при этом поток газа со второй стадии процесса - извлечения газообразного фосгена - должен был возвращаться обратно на первую стадию процесса - разделение смеси HCl-фосген.

10 Благодаря этому уменьшается число аппаратов и снижается расход энергии в процессе.

С помощью способа согласно изобретению в сочетании с требующимися в нем условиями проведения процесса может достигаться высокий выход при регенерации фосгена, то есть большая доля фосгена выделяется из газовой смеси, содержащей фосген и HCl, и подается снова в реакцию. Тем самым минимизируются потери фосгена, и

15 улучшается рентабельность процесса.

Использование необходимой последовательности в процессе в сочетании с требуемыми условиями проведения в способе согласно изобретению является неожиданным, в частности, поскольку согласно техническому решению из уровня техники, переводение фосгена из жидкой фазы в газообразную фазу с энергетической 20 точки зрения предпочтительно проводится при более низком давлении, чем предшествующее отделение фосгена из газовой смеси HCl-фосген, такое как, например, с помощью абсорбции фосгена абсорбирующими агентом и последующей десорбции.

В этом отношении согласно уровню техники специалисту нельзя было ожидать, что осуществление процесса противоположным образом в отношении давлений между 25 стадиями процесса разделения смеси HCl-фосген и извлечения газообразного фосгена приводит к совокупному процессу, благоприятному в энергетическом отношении.

Кроме того, неожиданным образом было обнаружено, что первая стадия процесса - разделение смеси HCl-фосген, проведенная при более низком давлении, чем извлечение газообразного фосгена, несмотря на низкое давление, дает газообразный HCl, 30 достаточно чистый для дальнейшей переработки. Это является неожиданным, поскольку согласно техническому решению из уровня техники чистота газообразного HCl, полученного на первой стадии процесса, увеличивается вместе с повышающимся на этой стадии давлением.

Прежде всего, для специалиста неожиданно то, что несмотря на низкое давление на 35 первой стадии процесса - разделении смеси HCl-фосген, этот фосген в максимальной мере может отделяться из газовой смеси, содержащей HCl и фосген, а следовательно, потери фосгена на этой стадии процесса являются незначительными. Это, в сочетании с отказом от обратной подачи в газообразном виде со второй стадии процесса - извлечения газообразного фосгена на первую стадию процесса - разделение смеси HCl- 40 фосген, делает возможным большой выход при регенерации фосгена.

Использование предусмотренной в способе согласно изобретению последовательности проведения процесса является предпочтительным, поскольку поток, полученный на первой стадии разделения смеси HCl-фосген, содержит лишь незначительные количества растворенного HCl и растворенного инертного газа. Это 45 особенно предпочтительно, поскольку в результате нагрузка по газу на оборудование на стадиях процесса извлечения газообразного фосгена и реакции благодаря инертному веществу является более низкой, а следовательно, эти установки могут быть сконструированы с меньшими размерами. К тому же это является предпочтительным,

поскольку благодаря незначительному количеству растворенного HCl снижаются энергетические затраты на извлечение газообразного фосгена на следующей стадии процесса. Кроме того, благодаря этому возможно отказаться от необходимой согласно уровню техники двухступенчатой перегонки с обратной подачей потока газообразного HCl на разделение смеси HCl-фосген, так что со второй стадии процесса - извлечения газообразного фосгена газообразный поток не должен подаваться обратно на первую стадию процесса - разделение смеси HCl-фосген. С помощью подходящего выбора параметров процесса при разделении смеси HCl-фосген содержание растворенного HCl и растворенных инертных газов в жидким потоке, полученном на первой стадии процесса, может устанавливаться таким образом, что не может обнаруживаться отрицательный эффект для реакции.

При помощи способа согласно изобретению в сочетании с условиями проведения процесса согласно изобретению может достигаться высокий выход при регенерации фосгена.

Таким образом, в результате использования способа согласно изобретению с требуемыми в нем условиями проведения процесса, с одной стороны, достигается энергетически выгодная регенерация фосгена и обратный возврат фосгена в реакцию фосгенирования, а, с другой стороны, повышается безопасность процесса. Кроме того, способ согласно изобретению дает возможность регенерации фосгена и обратной подачи фосгена при меньшем числе аппаратов, вследствие чего могут снижаться инвестиционные затраты.

Изобретение касается способа получения изоцианатов путем взаимодействия в газовой фазе первичных аминов с фосгеном в стехиометрическом избытке, при котором

- a) амин взаимодействует с фосгеном в реакторе при температуре выше температуры кипения этого амина, причем получается жидкий поток, содержащий изоцианат, и газообразный поток, содержащий HCl и фосген, и
- b) газообразный поток, полученный на стадии a), содержащий HCl и фосген, сначала разделяется на газообразный поток, содержащий HCl, и жидкий поток, содержащий фосген, и
- c) жидкий поток, содержащий фосген, полученный на стадии b), потом по меньшей мере частично переводится в газообразный поток, содержащий фосген, и
- d) газообразный поток, содержащий фосген, полученный на стадии c), снова возвращается в реакцию на стадию a), причем
- e) давление в газообразном потоке, содержащем фосген, полученном на стадии c), выше, чем давление в жидким потоке, содержащем фосген, полученном на стадии b).

Газофазное фосгенирование (стадия а))

Фосгенирование аминов в газовой фазе путем взаимодействия с фосгеном на стадии a) является, в общем, известным из уровня техники (например, европейской заявки на патент EP-A-570 799, международной заявки WO-A-2007/014936).

При этом предпочтительно используются первичные амины. Предпочтительно используются первичные ароматические амины, особенно предпочтительно первичные ароматические диамины, которые в основном могут переводиться в газовую фазу без разложения.

Примерами предпочтительных ароматических аминов являются толуилендиамин (ТДА), в частности 2,4-ТДА и 2,6-ТДА и смеси из них, диаминобензол, нафтилдиамин (НДА) и 2,2'-, 2,4'- или 4,4'-метилендифенилдиамин (МДА) или их изомерные смеси.

Особенно предпочтительным является толуилендиамин (ТДА), в частности 2,4-ТДА и 2,6-ТДА и смеси из них.

Кроме того, особенно подходящими являются амины, в частности диамины на основе алифатических или циклоалифатических углеводородов с числом атомов углерода от 2 до 18. Особенно хорошо подходящими аминами являются 1,6-диаминогексан, 1-амино-3,3,5-триметил-5-аминометилциклогексан (ИФДА), а также 4,4'-

⁵ диаминодициклогексиламин.

Исходные амины перед проведением способа согласно изобретению, как правило, превращают в пар и нагревают до температуры от 200°C до 600°C, предпочтительно от 200°C до 500°C, особенно предпочтительно от 250°C до 450°C, и подают в реакционное пространство при необходимости разбавленными инертным газом, таким как N₂ (азот),

¹⁰ He (гелий), Ar (аргон), или парами инертного растворителя, например ароматических углеводородов, при необходимости галогензамещенных, таких как, например, хлорбензол или о-дихлорбензол.

Испарение исходного амина может осуществляться во всех известных выпаривающих аппаратах, предпочтительно используются выпаривающие системы, у которых ¹⁵ маленький рабочий объем с высокой циркуляционной мощностью проходит через пленочный выпарной аппарат с нисходящим слоем жидкости, причем для минимизации термической нагрузки на исходный амин процессу выпаривания - как приведено выше - при необходимости можно способствовать с помощью подпитки инертным газом и/или парами инертного растворителя. В качестве альтернативы ²⁰ выпаривание может осуществляться также в специальных выпарных установках с очень короткими значениями времени воздействия, какие, например, описаны в европейском патенте EP 1754698.

По способу согласно изобретению предпочтительно использовать фосген в избытке по отношению к аминогруппам, которые следует ввести в реакцию. Предпочтительно ²⁵ имеет место молярное соотношение фосгена и аминогрупп от 1,1:1 до 20:1, предпочтительно от 1,2:1 до 5:1. Фосген также нагревается до температур от 200°C до 600°C и при необходимости подается в реакционное пространство разбавленным инертным газом, таким как N₂, He, Ar, или парами инертного растворителя, например, ароматических углеводородов, не содержащих или содержащих заместители-галогены, ³⁰ таких как, например, хлорбензол или о-дихлорбензол.

Способ согласно изобретению проводится таким образом, что нагретые отдельно друг от друга участники реакции вводятся по меньшей мере в одно реакционное пространство по меньшей мере через одно смесительное устройство, смешиваются и ³⁵ подвергаются взаимодействию при соблюдении подходящего времени реакции, предпочтительно при проведении реакции в адиабатических условиях. Затем при помощи охлаждения газового потока изоцианат конденсируется, причем это охлаждение осуществляют до температуры выше температуры разложения соответствующего хлорангидрида карбаминовой кислоты, следовательно, в случае ТДА, например, хлорангидрида толуилендиаминовой кислоты.

⁴⁰ Необходимое время контактирования для реакции аминогрупп с фосгеном с образованием изоцианата находится в промежутке между 0,05 и 15 секундами, в зависимости от типа используемого амина, начальной температуры, адиабатического повышения температуры в реакционном пространстве, мольного соотношения используемого амина и фосгена, возможного разбавления участников реакции инертными газами, а также от выбранного давления в реакции.

Если для конкретной системы (используемый амин, исходная температура, адиабатическое повышение температуры, мольное соотношение реагентов, газ-разбавитель, давление в реакции) однажды определенное минимальное время

пребывания для полного прохождения реакции превышается менее чем на 20%, предпочтительно менее чем на 10%, то можно в значительной мере предотвратить образование побочных продуктов реакции, таких как изоцианураты и карбодиимииды.

Внутри этого профиля контактного времени, очень узкого для химической реакции, должно протекать как наиболее гомогенное перемешивание участников реакции, так и дальнейшая реакция. При этом дальнейшая реакция осуществляется предпочтительно в отсутствие обратного перемешивания, которое могло бы вызывать уширение профиля контактного времени, а следовательно, усиленное образование нежелательных побочных и вторичных продуктов.

При проведении процесса на практике может происходить несовпадение со средним временем контактирования из-за необходимого времени для перемешивания участников реакции. Методы осуществления перемешивания за короткий промежуток времени в принципе являются известными. Подходящими являются, например, смесительные устройства или смесительные камеры с движущимися или неподвижными

перемешивающими устройствами или соплами. Предпочтительным является использование неподвижного смесителя в смесительных камерах, как тот, что описан, например, в европейских заявках на патент EP-A-1362847, EP-A-1526129 или EP-A-1555258. Предпочтительно в способе согласно изобретению используются аппараты, предложенные в абзацах с (0008) по (0014) и с (0023) по (0026) европейской заявки на патент EP-A-1362847, в абзацах с (0008) по (0013) и с (0022) по (0026) европейской заявки на патент EP-A-1526129 или в абзацах (0007) и с (0024) по (0025) европейской заявки на патент EP-A-1555258.

Особенно предпочтительно используются реакторы, оснащенные в основном вращательно-симметричным реакционным пространством, в которых газообразные исходные вещества, при необходимости разбавленные инертным веществом, подаются по меньшей мере в одно перемешивающее пространство по принципу струйного смесителя (Chemie-Ing. Techn. 44 (1972) стр.1055, Abb. 10). Предпочтительно при этом подведенные потоки веществ поступают по меньшей мере в одно перемешивающее пространство реактора с соотношением скоростей, составляющим 2-20, особенно предпочтительно 3-15, наиболее предпочтительно 4-12. При этом предпочтительно по меньшей мере в одно перемешивающее пространство реактора амин, при необходимости разбавленный инертными веществами, подается с более высокой скоростью потока.

Предпочтительно ни реакционное пространство, ни возможный смесительный агрегат или смесительная камера не содержат поверхностей нагрева, которые могут служить причиной термической нагрузки и, как следствия, побочных реакций, таких как образование изоциануратов и карбодиимиидов, или охлаждающих поверхностей, которые могут служить причиной конденсации и, как следствия, образования отложений. Таким образом, компоненты, не считая возможных потерь тепла от излучения и утечек, предпочтительно реагируют в адиабатических условиях, при этом адиабатическое повышение температуры в смесительном агрегате и реакторе или, соответственно, исключительно в реакторе, регулируется температурами, составами и относительными дозировками потоков исходных веществ, а также временем контактирования в смесительных агрегатах и реакторах. По способу согласно изобретению также возможно не адиабатическое взаимодействие компонентов.

После проведенной в реакционном пространстве реакции фосгенирования газообразная реакционная смесь, которая предпочтительно включает по меньшей мере один изоцианат, фосген и хлороводород, освобождается от образовавшегося изоцианата. Это можно осуществлять, например, путем того, что смесь, непрерывно выходящая из

реакционного пространства, включающая по меньшей мере один изоцианат, фосген и хлороводород, после выхода из реакционного пространства подвергается конденсации в инертном растворителе, которая уже была рекомендована для других процессов газофазного фосгенирования (европейская заявка на патент EP A-0749958).

- 5 Однако предпочтительно конденсация осуществляется при помощи того, что реакционное пространство, используемое в способе согласно изобретению, имеет по меньшей мере одну зону, в которую для остановки взаимодействия используемого амина и фосгена с образованием соответствующего изоцианата впрыскивается один или несколько потоков подходящих жидкостей (жидкостей для гашения реакции - англ. 10 термин quench - гашение, остановка реакции). Тем самым может проводиться, как описано в европейской заявке EP-A-1403248, быстрое охлаждение газовой смеси без использования холодных поверхностей.

В особенно предпочтительной форме способа согласно изобретению в стадию гашения встроена по меньшей мере одна зона (охлаждающая зона), как, например, 15 было предложено в европейской заявке EP-A-1403248. В особенно предпочтительной форме используются несколько охлаждающих зон, встраивание и функционирование этих по меньшей мере двух охлаждающих зон предпочтительно осуществляется на одной стадии гашения. Данные в отношении конструкции и эксплуатации этого предложены в европейской заявке EP-A-1935875.

- 20 Вместо встроенного объединения по меньшей мере одной охлаждающей зоны одного реактора с одним этапом гашения, как это было предложено в европейской заявке EP-A-1935875, возможно также соответствующее встроенное соединение охлаждающих зон нескольких реакторов с одним этапом гашения. Однако предпочтительным является 25 встроенное объединение одного реактора по меньшей мере с одной охлаждающей зоной с одним этапом гашения.

В предпочтительном варианте исполнения способа согласно изобретению пропускная способность используемого реактора при условиях реакции, необходимых согласно изобретению, составляет >1 т амина/ч, предпочтительно 2-50 т амина/ч. Особенно 30 предпочтительно эти величины относятся к толуилендиамину, 1,6-диаминогексану и изофорондиамину. Под пропускной способностью при этом следует понимать, что в реакторе в течение часа амин может подвергнуться превращению с названной производительностью.

- Независимо от вида выбранного охлаждения, температура по меньшей мере одной 35 охлаждающей зоны предпочтительно выбирается таким образом, что она, с одной стороны, лежит выше температуры разложения соответствующих изоцианату карбамоилхлоридов, а с другой стороны, изоцианат и при необходимости растворитель, совместно применяющийся в потоке парообразного амина и/или потоке фосгена в качестве разбавителя, конденсируются в максимально возможной степени или 40 соответственно в максимально возможной степени растворяются в растворителе, в то время как избыточный фосген, хлороводород и при необходимости применяемый совместно в качестве разбавителя инертный газ проходят через стадии конденсации или соответственно гашения в максимальной степени без конденсации или 45 соответственно растворения. Для селективного выделения изоцианата из газообразной реакционной смеси особенно хорошо подходят растворители, выдержанные при температуре от 80 до 200°C, предпочтительно от 80 до 180°C, такие как, например, хлорбензол и/или дихлорбензол, или выдержаный в этих температурных интервалах изоцианат, или смеси изоцианата с хлорбензолом и/или дихлорбензолом. На основании физических свойств при заданных температуре, давлении и составе для специалиста

является легко предсказуемым, какая массовая доля изоцианата конденсируется при гашении и, соответственно, какая проходит этот этап без конденсации. Также легко можно предсказать, какая массовая доля избыточного фосгена, хлороводорода и при необходимости использованного в качестве разбавителя инертного газа проходит этап

5 гашения без конденсации или соответственно растворяется в гасящей жидкости.

Газовая смесь, выходящая со стадий конденсации или соответственно гашения, предпочтительно освобождается от остаточного изоцианата в расположенной дальше абсорбционной установке для очистки газов при помощи подходящей промывочной жидкости.

10 Получение изоцианата в чистом виде предпочтительно осуществляется после этого путем обработки перегонкой растворов или смесей со стадий конденсации или соответственно гашения.

Поток газа, полученный со стадии а), содержащий по меньшей мере HCl и фосген, затем на стадии б) разделяется на поток газа, содержащий HCl, и жидкий поток,

15 содержащий фосген.

Разделение смеси HCl-фосген (стадия б))

Газовая смесь, выходящая после стадии а), содержащая по меньшей мере HCl и не вступивший во взаимодействие в реакции избыток фосгена, согласно изобретению при разделении смеси HCl-фосген на стадии б) разделяется на газообразный поток, в

20 основном содержащий HCl, и жидкий поток, содержащий фосген.

Газовая смесь, выходящая со стадии а) и поступающая на разделение на стадию б), помимо сопутствующего продукта реакции - HCl и не вступившего в реакцию избытка фосгена, может к тому же при необходимости содержать инертные газы и/или растворитель, и/или побочные продукты реакции, и/или следы продуктов реакции. В

25 качестве инертных газов следует упомянуть, например, азот, гелий, аргон, а также избыток CO из процесса получения фосгена и CO₂. В качестве побочных продуктов реакции следует назвать, например, побочные продукты из процесса получения фосгена, такие как, например, тетрахлорметан, трихлорметан,monoхлорметан, CO₂ и метан.

Газовая смесь, поступающая на разделение на стадию б), как правило, содержит от

30 1 до 50% масс. HCl, предпочтительно 3-40% масс. HCl, особенно предпочтительно 5-35% масс. HCl и наиболее предпочтительно 7,5-30% масс. HCl, в пересчете на массу этой газовой смеси. Эта газовая смесь, как правило, содержит 5-90% масс. фосгена, предпочтительно 15-85% масс. фосгена, особенно предпочтительно 25-80% масс. фосгена и наиболее предпочтительно 40-75% масс. фосгена, в пересчете на массу этой газовой

35 смеси. Содержание растворителя в этой газовой смеси, как правило, составляет 0,01-60% масс., предпочтительно 0,05-40% масс. и особенно предпочтительно 0,1-10% масс., в пересчете на массу этой газовой смеси. Растворитель может присутствовать в

парообразном или также в жидком виде. К тому же, газовая смесь может содержать инертные газы в сумме, как правило, 0-10% масс., предпочтительно 0,0001-8% масс. и особенно предпочтительно 0,001-5% масс., в пересчете на массу этой газовой смеси.

40 Эта газовая смесь, как правило, может содержать 0-10% масс., предпочтительно 0,001-7,5% масс. и особенно предпочтительно 0,05-5% масс., в пересчете на массу этой газовой смеси, продукта реакции.

Все приведенные в этой публикации составы относятся к массе соответствующих компонентов в пересчете на массу соответствующих суммарных потоков, если в

45 соответствующих местах в тексте не дается другое определение.

Соответствующее изобретению разделение газового потока, выходящего из стадии а), содержащего HCl и не вступивший во взаимодействие избыток фосгена из реакции,

может осуществляться при помощи различных вариантов исполнения. Подходящей является частичная конденсация с последующей промывкой. Также подходящей является полная или частичная конденсация с последующей отгонкой легких фракций. Другим

подходящим вариантом исполнения для этой стадии процесса является абсорбция растворителем. В частности, эта абсорбция проводится растворителем, который также используется для процесса гашения реакции. Особенно предпочтительно применяется растворитель, тот же что и использованный в процессе гашения.

В предпочтительном варианте исполнения стадия b) проводится путем абсорбции.

В особенно предпочтительном варианте исполнения эта абсорбция осуществляется в последовательности по меньшей мере из 2 ступеней абсорбции, при необходимости в сочетании с этапами частичной конденсации, причем по меньшей мере один этап абсорбции проводится в изотермическом режиме и по меньшей мере один этап абсорбции в адиабатическом режиме. Наиболее предпочтительно первый этап абсорбции проводится изотермически, следующий этап абсорбции адиабатически. В

предпочтительном варианте исполнения абсорбция осуществляется растворителем, который применяется для реакции. В особенно предпочтительном варианте исполнения для адиабатического и изотермического этапа абсорбции применяется соответственно тот же растворитель, что и использованный в реакции. Кроме того, предпочтительно газ, выходящий из последнего этапа абсорбции, дополнительно очищать от оставшихся следов фосгена и растворителя путем конденсации посредством охлаждения с помощью теплообменника. В предпочтительном варианте исполнения изотермическая и последующая адиабатическая абсорбция осуществляется в одном аппарате, особенно предпочтительно охлаждение газового потока, выходящего со стадии абсорбции, осуществляется в том же самом аппарате. Это обладает тем преимуществом, что тем самым уменьшается число фланцевых соединений, что способствует повышению безопасности при манипуляциях с фосгеном. Это имеет еще одно преимущество в экономии энергии, поскольку в результате компактной конструкции в одном аппарате минимизируются потери энергии в соединяющих трубопроводах.

В одном наиболее предпочтительном варианте исполнения газовая смесь, выходящая

со стадии a), перед входом на стадию абсорбции частично конденсируется, причем получаются жидкий и газообразный потоки. Предпочтительно эта конденсация проводится так, что в жидким потоке содержатся фосген, при необходимости, растворитель и лишь незначительные количества HCl, и что в газообразном потоке содержатся HCl и при необходимости фосген и инертные вещества. Газообразный

поток, получающийся при частичной конденсации, подается на стадию абсорбции. Предпочтительно стадия конденсации осуществляется при температурах от -40 до 0°C, особенно предпочтительно при температурах от -20 до 0°C. Предпочтительно конденсация осуществляется в кожухотрубчатом теплообменнике, наиболее предпочтительно в вертикальном кожухотрубчатом теплообменнике. Особенно

предпочтительно движение потока через этот аппарат осуществляется сверху вниз. Для улучшения конденсационной эффективности при необходимости может добавляться растворитель. Предпочтительно этот растворитель имеет температуру ниже 10°C, особенно предпочтительно меньше 0°C. Этот растворитель может не содержать фосген или содержать его.

В другом наиболее предпочтительном варианте исполнения пары со стадии конденсации затем подаются в противотоке с растворителем, использованным в реакции. При этом фосген, при необходимости совместно со следами HCl и/или инертных газов, и/или побочных продуктов реакции абсорбируется растворителем. Предпочтительно

газ в процессе стадий абсорбции поднимается снизу вверх, растворитель предпочтительно в процессе стадий абсорбции течет под действием силы тяжести сверху вниз. В одном особенно предпочтительном варианте исполнения жидкий поток, получающийся на стадии конденсации, комбинируется с жидким потоком, текущим со стадий абсорбции, в кубовой части аппарата.

- В другом предпочтительном варианте исполнения для адиабатического этапа абсорбции применяется растворитель с температурой от -40 до 0°C, предпочтительно при температурах от -20 до -10°C. Кроме того, предпочтительно, если этот растворитель содержит менее 1000 масс. частей на млн фосгена, предпочтительно менее 500 масс. частей на млн, особенно предпочтительно менее 250 масс. частей на млн. В одном особенно предпочтительном варианте исполнения для изотермической абсорбции применяется растворитель из адиабатического этапа абсорбции, уже содержащий фосген. Однако также возможно для изотермического этапа абсорбции применять при необходимости дополнительно или исключительно другие потоки растворителя, содержащие фосген, такие как, например, те, что получаются при перегонке в установке для фосгенирования. В предпочтительном варианте исполнения адиабатическое повышение температуры составляет 0,1-20°C, в частности 2-5°C.

- Количество растворителя, загружаемого на стадию абсорбции, имеет 0,1-5-ти кратную, предпочтительно 0,15-3-кратную массу, относительно массы газовой смеси, поступающей на стадию процесса a). С помощью выбора загружаемого количества, температуры и состава использованного растворителя, при необходимости в комбинации с установлением параметров процесса, таких как, например, давление и температура, в процессе разделения смеси HCl-фосген, можно оказывать влияние на качество газового потока, выходящего с этапа абсорбции на стадии b), как и на состав жидкого потока, содержащего фосген, выходящего со стадии b).

- Изотермический этап абсорбции предпочтительно проводится в кожухотрубчатом теплообменнике, в частности, в вертикальном исполнении. При этом выделившаяся теплота абсорбции в промывочной жидкости непосредственно в процессе возникновения переносится на поверхность теплообменника и отводится. Предпочтительно этот аппарат охлаждается со стороны рубашки, предпочтительно хладоагент имеет температуру на входе от -40 до 0°C, особенно предпочтительно от -25 до -10°C. Число трубок может варьироваться в широких пределах и ограничено только технологической возможностью изготовления. Возможны аппараты, содержащие от 100 до 6000 трубок, с длиной трубок от 1 до 10 м, предпочтительно от 3 до 8 м. Диаметр трубок может колебаться между 10 и 200 мм, предпочтительно диаметр трубок лежит в области 20-100 мм. Для увеличения поверхности контакта эти трубы могут при необходимости полностью или частично быть заполнены наполняющим материалом. Для этого специалисту известны различные насадки или системы с насадочными телами.

- Газовый поток, выходящий из изотермического этапа абсорбции, предпочтительно в основном содержит HCl и инертные газы, а также остаточные количества еще не абсорбированного фосгена. Как правило, температура газа лежит между -20°C и 10°C, предпочтительно между -20 и 0°C. Как правило, газовый поток, выходящий из изотермического этапа абсорбции, еще содержит до 5% масс. фосгена, предпочтительно до 4% масс. фосгена и особенно предпочтительно до 3% масс., соответственно в пересчете на массу газовой смеси. Как правило, газовый лоток, выходящий из изотермического этапа абсорбции, еще содержит более 0,05% масс. фосгена, предпочтительно более 0,1% масс. и, в частности, более 0,15% масс. фосгена, соответственно в пересчете на массу газовой смеси.

Следующий в предпочтительном варианте за изотермическим этапом абсорбции адиабатический этап абсорбции предпочтительно проводится в колонне. Эта колонна может быть оснащена тарелками, насадками или насадочными телами. Предпочтительно адиабатический этап абсорбции имеет от 1 до 50 теоретических ступеней разделения, особенно предпочтительно от 2 до 40 теоретических ступеней разделения.

Абсорбционная колонна может иметь длину 2-25 метров, предпочтительными являются значения 3-18 метров. Диаметр колонны ограничен только технической возможностью изготовления, как правило, этот диаметр колонны находится в интервале 250-5000 мм, предпочтительно в интервале 500-4000 мм.

В предпочтительном варианте исполнения общая потеря давления в процессе изотермического и адиабатического этапов абсорбции составляет менее чем 250 мбар, предпочтительно менее чем 200 мбар и особенно предпочтительно менее чем 150 мбар. Это подразумевает, что давление газа на входе в изотермический этап абсорбции не более чем на 250 мбар выше, предпочтительно не более чем на 200 мбар выше, особенно предпочтительно не более чем на 150 мбар выше, чем давление газа, выходящего из адиабатического этапа абсорбции.

Жидкие потоки, вытекающие из этапа или нескольких этапов абсорбции и этапа или нескольких этапов конденсации, предпочтительно еще имеют лишь очень незначительное содержание растворенного HCl и/или растворенных инертных газов и могут без дополнительной очистки подаваться на вторую стадию процесса согласно изобретению - извлечение газообразного фосгена. Предпочтительно потоки, выходящие из этапов конденсации и этапов абсорбции, комбинируются и подаются на вторую стадию процесса - извлечение газообразного фосгена, стадию с), в виде совместного потока.

В другом предпочтительном варианте исполнения стадия б) проводится путем абсорбции в колонне, причем теплота абсорбции отводится при помощи внешнего охладителя. В этом отдельном варианте исполнения газовая смесь, выходящая из стадии а), сначала частично конденсируется. Остающийся газовый поток снизу подается в абсорбционную колонну и промывается растворителем в противотоке. При этом отведение теплоты абсорбции осуществляется с помощью внешнего теплообменника.

Для этого, предпочтительно в разных точках абсорбционной колонны, жидкость полностью или частично, предпочтительно полностью, может отбираться и охлаждаться при помощи внешнего охладителя. Предпочтительно жидкость при этом охлаждается более чем на 5°C, в частности более чем на 10°C. Предпочтительно после этого жидкость снова подается в абсорбционную колонну, предпочтительно она подается снова ниже соответствующего места отбора. Абсорбционная колонна имеет, как правило, 1-50 теоретических ступеней разделения, предпочтительно 1-30 теоретических ступеней разделения. Эта абсорбционная колонна может быть оснащена насадками, насадочными телами или тарелками, предпочтительными являются насадки и тарелки.

Предпочтительно абсорбция в колонне между точками отбора жидкости проводится в адиабатическом режиме. При этом адиабатическое повышение температуры, как правило, лежит в интервале 0,1-20°C, предпочтительно 0,1-10°C.

Другим возможным вариантом исполнения для проведения стадии б) является частичная или полная конденсация фосгена с последующей перегонкой или отгонкой легких фракций в колонне для удаления растворенного HCl из кубового продукта - фосгена, и с последующей промывкой получаемой на первой стадии головной фракции - HCl растворителем для абсорбции фосгена, оставшегося в газовом потоке после конденсации.

В этом варианте исполнения газовая смесь, выходящая со стадии а), сначала

5 полностью или частично конденсируется в одном или нескольких аппаратах, при необходимости с различными уровнями температуры. Эта частичная или полная конденсация проводится при температурах между -40 и 0°C, предпочтительно при температуре от -40 до -10°C. При этом получается жидкий поток, содержащий фосген и/или растворитель, и/или побочные продукты реакции, а также растворенные инертные газы и растворенный HCl, а также при этом получается газообразный поток, содержащий в основном HCl и несконденсированный фосген.

10 Поскольку жидкий поток еще содержит слишком большие количества растворенного HCl и/или растворенного инертного газа, которые приводят к ненужному увеличению размера аппаратов на следующих стадиях процесса, необходимы отгонка легких фракций или перегонка для снижения доли растворенного HCl и/или растворенного инертного газа. Поскольку газовый поток HCl, получающийся при конденсации, к тому же еще содержит слишком большие количества несконденсированного фосгена, так что этот HCl должен подвергаться дополнительной очистке, необходима промывка этого потока.

15 Предпочтительно оба потока совместно или по отдельности подаются в перегонную колонну. Предпочтительно эта колонна имеет укрепляющую часть или отпарную часть. Предпочтительно укрепляющая часть имеет 1-20 теоретических ступеней, отпарная часть предпочтительно также имеет 1-20 теоретических ступеней. Эта перегонная колонна может быть оснащена тарелками, насадками или насадочными телами.

20 Предпочтительно подача осуществляется между отпарной и укрепляющей частями колонны. Перегонка для удаления части растворенного HCl и/или растворенного инертного вещества предпочтительно проводится при температуре в кубовой части 5-150°C, предпочтительно при температуре от 5 до 50°C. Температура в головной части при перегонке, как правило, лежит в области от -20 до 30°C, предпочтительно от -10 25 до 0°C. Предпочтительно разница давлений в перегонной колонне, то есть разность давлений между самым нижним и самым верхним разделяющими элементами, меньше чем 250 мбар, предпочтительно меньше чем 200 мбар.

В качестве альтернативы, вместо перегонки также может осуществляться отгонка легких фракций из жидкого потока, например, при помощи азота.

30 Жидкий поток, получающийся в кубе при перегонке или отгонке легких фракций, еще имеет лишь незначительное содержание растворенного HCl и/или инертного газа и может подаваться на стадию с).

Поток паров, выходящий из перегонной колонны или колонны для отгонки легких фракций, помимо HCl, еще содержит значительные количества фосгена, так что в 35 интересах максимально возможной регенерации фосгена целесообразна дополнительная обработка этого потока. В одном возможном варианте исполнения этот поток паров из колонны совместно с потоком газа, получающимся на стадии конденсации, подвергается промывке растворителем. Предпочтительно для промывки применяется растворитель, который также используется в реакции фосгенирования. Для этого газ, 40 предпочтительно в противотоке, приводится в контакт с растворителем, особенно предпочтительно этот газ проходит снизу вверх, в то время как растворитель стекает сверху вниз под действием силы тяжести. Эта промывка, как правило, проводится при температуре в головной части -40-10°C, предпочтительно -15-0°C. Предпочтительно промывка проводится в адиабатическом режиме. При этом адиабатическое повышение 45 температуры находится, как правило, в интервале 0,1-20°C, предпочтительно 0,1-10°C. Также возможно, если теплота абсорбции отводится при помощи внешнего охладителя, например, путем того, что жидкость в одном или в нескольких местах полностью или частично отбирается и после охлаждения снова подается обратно. Промывная установка

может оснащаться насадками, насадочными телами или тарелками. Как правило, промывная установка имеет 1-25 теоретических ступеней разделения. В кубовой части этой промывной установки получается жидкий поток, содержащий в основном растворитель и фосген, в головной части промывной установки получается

- 5 газообразный поток, содержащий в основном HCl и/или следы фосгена, и/или следы растворителя. Для дальнейшего улучшения чистоты газообразного потока предпочтительно дополнительное охлаждение потока в теплообменнике благодаря конденсации следов фосгена и/или растворителя.

В этом варианте исполнения жидкий поток, полученный из промывной установки, 10 предпочтительно смешивается с жидким потоком, полученным из кубовой части перегонной колонны, и подается на стадию с) в виде объединенного потока.

Все описанные альтернативы способов для проведения стадии b) дают газообразный поток и жидкий поток. Газовый поток, содержащий HCl, имеет достаточную чистоту и, как правило, может перерабатываться далее без дополнительной очистки.

- 15 Газовый поток, содержащий HCl, выходящий со стадии b), в основном содержит HCl, а также при необходимости следы фосгена. Помимо HCl, этот поток может к тому же еще содержать инертный газ и/или растворитель, а также следы побочных продуктов реакции. Этот поток содержит 80-100% масс., предпочтительно 90-100% масс. и особенно предпочтительно 95-100% масс. HCl, в пересчете на массу газового потока, содержащего 20 HCl. Этот поток газа содержит максимально 0,8% масс. фосгена, предпочтительно максимально 0,4% масс. и особенно предпочтительно максимально 0,2% масс. фосгена, в пересчете на массу этого газового потока, содержащего HCl. С целью энергетической оптимизации может быть предпочтительно в газовом потоке, выходящем со стадии b), допускать по меньшей мере 1 масс. части на млн фосгена, предпочтительно по меньшей 25 мере 5 масс. частей на млн фосгена, в пересчете на массу газового потока, содержащего HCl. К тому же этот поток может содержать 0-10% масс., предпочтительно 0,01-7,5% масс. и особенно предпочтительно 0,05-5% масс. инертного газа, в пересчете на массу газового потока, содержащего HCl. Кроме того, этот поток может содержать 0-1% масс., предпочтительно 0,001-0,5% масс. и особенно предпочтительно 0,05-0,2% масс. 30 растворителя, в пересчете на массу газового потока, содержащего HCl. Возможное содержание побочных продуктов реакции, как правило, составляет максимально 1% масс., предпочтительно максимально 0,5% масс. и особенно предпочтительно 0,25% масс., в пересчете на массу газового потока, содержащего HCl.

Газовый поток, выходящий со стадии b), как правило, на выходе из этой стадии 35 процесса находится под давлением от 1 до 4 бар по абсолютной величине, предпочтительно от 1,01 до 3 бар по абсолютной величине и особенно предпочтительно от 1,02 до 2 бар по абсолютной величине. Газовый поток, полученный на стадии B), как правило, на выходе из этой стадии процесса имеет температуру от -40 до 30°C, предпочтительно от -20 до 20°C и особенно предпочтительно от -15 до 10°C. В качестве 40 выхода со стадии процесса понимают патрубок для выхода газа последнего аппарата, относящегося к этой стадии процесса.

Жидкий поток, содержащий фосген, выходящий со стадии b), как правило, помимо фосгена еще может содержать растворитель и/или растворенный HCl, и/или растворенное инертное вещество, а также при необходимости растворенные побочные продукты 45 реакции. Этот поток содержит 30-90% масс., предпочтительно 35-85% масс., особенно предпочтительно 38-75% масс. и наиболее предпочтительно 40-70% масс. фосгена, в пересчете на массу жидкого потока, содержащего фосген. К тому же этот поток может содержать 10-70% масс. растворителя, предпочтительно 15-65% масс. и особенно

предпочтительно 25-60% масс., в пересчете на массу жидкого потока, содержащего фосген. Кроме того, этот жидкий поток может содержать 0-5% масс. растворенного HCl, предпочтительно 0,1- 3,5% масс. и особенно предпочтительно максимально 0,5-2,5% масс. растворенного HCl, в пересчете на массу жидкого потока, содержащего фосген. Кроме того, этот жидкий поток при необходимости может содержать растворенные инертные газы в сумме максимально 1% масс., предпочтительно максимально 0,5% масс. и особенно предпочтительно 0,1% масс., в пересчете на массу жидкого потока, содержащего фосген. Этот поток содержит в сумме 1 масс. часть на млн растворенных инертных газов, предпочтительно 10 масс. частей на млн в пересчете на массу жидкого потока, содержащего фосген. Содержание присутствующих при необходимости побочных продуктов реакции составляет, как правило, 0-5% масс., предпочтительно 0,001-3% масс. и особенно предпочтительно 0,05-2,5% масс., в пересчете на массу жидкого потока, содержащего фосген.

Жидкий поток, содержащий фосген, выходящий с первой стадии процесса, как правило, имеет температуру от -40 до 20°C, предпочтительно от -25 до 15°C и особенно предпочтительно от -20 до 10°C, а также наиболее предпочтительно от -15 до 8°C. При этом данный поток, как правило, при выходе с этой стадии процесса находится под давлением от 1 до 4 бар по абсолютной величине, предпочтительно от 1,01 до 3 бар по абсолютной величине и особенно предпочтительно от 1,02 до 2 бар по абсолютной величине. Под выходом со стадии процесса для жидкого потока, содержащего фосген, понимают патрубки для выхода жидкости из аппарата или нескольких аппаратов, относящихся к этой стадии процесса. При этом измеренное там давление корректируется на величину гидростатического давления столба жидкости в этом аппарате или нескольких аппаратах.

Соответствующее изобретению незначительное содержание растворенного HCl и/или растворенного инертного газа в жидким потоке, содержащем фосген, полученном на стадии b), с энергетической точки зрения благоприятно оказывается на извлечении газообразного фосгена на стадии c), поскольку благодаря этому общее количество газов, которое образуется на стадии c), меньше, а следовательно, для этого необходимы более низкие энергетические затраты на стадии c). К тому же незначительное согласно изобретению содержание растворенного HCl и/или растворенного инертного газа в жидким потоке, содержащем фосген, полученном на стадии b), не приводит к нагрузке по инертному газу, которую нельзя выдержать, в последующих аппаратах вдоль пути движения газообразного фосгена.

35 Извлечение газообразного фосгена (стадия c))

Жидкий содержащий фосген поток, полученный из процесса разделения смеси HCl-фосген на стадии b), согласно изобретению подается на извлечение газообразного фосгена на стадию c). Поскольку газ, выходящий после извлечения газообразного фосгена на стадии c), согласно изобретению находится при более высоком давлении, чем жидкий содержащий фосген поток, выходящий из процесса разделения смеси HCl-фосген на стадии b), то жидкий поток, поданный со стадии b) на стадию c), должен преодолеть перепад давления. Это может осуществляться путем подходящего монтажа аппаратов при помощи перепада высот в результате действия силы тяжести или при помощи создания давления газа. Предпочтительно это осуществляется с помощью насоса. Передача жидкого потока со стадии b) на стадию c) может осуществляться в непрерывном или периодическом режиме, предпочтительно непрерывно.

Согласно изобретению извлечение газообразного фосгена на стадии c) проводится таким образом, что жидкий поток, содержащий фосген, полученный со стадии b), на

стадии с) разделяется на газообразный поток и жидкий поток. Это предпочтительно может осуществляться при помощи перегонки или частичного испарения.

В предпочтительном варианте исполнения извлечение газообразного фосгена на стадии с) осуществляется таким образом, что жидкий поток, содержащий фосген, со стадии b) разделяется на газообразный поток, в основном содержащий фосген и инертные вещества, и на жидкий поток. При этом согласно изобретению давление на этой стадии процесса (стадии с)) выше, чем давление жидкого потока, получаемого при разделении смеси HCl/фосген (стадии b)).

В предпочтительном варианте исполнения извлечение газообразного фосгена на

стадии с) осуществляется в перегонной колонне, имеющей 1-80 теоретических ступеней разделения, предпочтительно 2-45 теоретических ступеней разделения. Эта колонна может содержать отпарную часть и/или укрепляющую часть, предпочтительно колонна содержит как отпарную, так и укрепляющую части. Отпарная часть предпочтительно имеет 1-40 теоретических ступеней разделения, особенно предпочтительно 1-20 теоретических ступеней разделения. Укрепляющая часть предпочтительно имеет 1-40 теоретических ступеней разделения, особенно предпочтительно 1-20 теоретических ступеней разделения. Эта перегонная колонна может быть оснащена тарелками, насадками или насадочными телами, предпочтительными являются тарелки или насадки. Подходящие тарелки или насадки известны специалисту, упомянуть, не ограничиваясь именем, следует, например, структурированные листовые или сетчатые насадки, колпачковые, сетчатые или клапанные тарелки.

Колонна, как правило, эксплуатируется при температуре в кубовой части от 100 до 250°C, предпочтительно от 120 до 230°C и особенно предпочтительно 140-220°C.

Разность давлений в перегонной колонне, как правило, ниже чем 400 мбар,

предпочтительно ниже 300 мбар и, в частности, ниже 200 мбар. Под разностью давлений при этом следует понимать разницу давлений между давлением в головной и в кубовой части колонны.

В предпочтительном варианте исполнения колонна снабжена дефлегматором, особенно предпочтительно этот дефлегматор встроен в колонну. Этот дефлегматор, как правило, работает при температуре хладоагента на входе от - 40 до 20°C, предпочтительно при температуре от - 30 до 10°C и особенно предпочтительно при температуре от - 25 до 0°C. В особенно предпочтительном варианте исполнения разность давлений газа на всем участке дефлегматора меньше чем 150 мбар, особенно предпочтительно меньше 100 мбар. Конденсат, полученный с помощью дефлегматора, может полностью или частично возвращаться обратно в колонну и/или отбираться, предпочтительно этот конденсат полностью возвращается обратно в колонну.

Подведение энергии в кубовой части колонны может осуществляться при помощи любого возможного выпарного аппарата, такого как, например, выпарной аппарат с естественной циркуляцией, пленочный испаритель с поднимающейся пленкой и выпарной аппарат с нисходящим слоем жидкости. Особенно предпочтительными являются выпарные аппараты с нисходящим слоем жидкости.

В предпочтительном варианте исполнения подача жидкого потока, полученного со стадии b), осуществляется в середине колонны, предпочтительно эта подача осуществляется между укрепляющей и отпарной частями колонны.

В особенно предпочтительном варианте исполнения колонна имеет к тому же подачу в головной части, предпочтительно это место подачи находится выше укрепляющей части. В особенно предпочтительной форме это представляет собой место для подачи жидкости. В наиболее предпочтительном варианте исполнения через это место подачи

подводится жидкий фосген.

Жидкий фосген, подведенный при необходимости в головной части колонны, как правило, имеет температуру от - 30 до 10°C, предпочтительно от - 20 до 0°C. Как правило, этот поток содержит в основном фосген, то есть содержание фосгена находится между 95-100% масс., предпочтительно содержание фосгена находится между 98-100% масс., в пересчете на массу этого потока. В результате подачи жидкого фосгена в головной части колонны может снижаться потребление энергии.

В другом варианте исполнения колонна к тому же может иметь место для подачи газообразного потока. Это место подачи предпочтительно находится ниже или выше укрепляющей части или также ниже отпарной части.

В другом возможном варианте исполнения извлечение газообразного фосгена на стадии с) проводится таким образом, что жидкий поток, содержащий фосген, со стадии б) путем частичного испарения разделяется на газообразный поток, содержащий фосген и при необходимости инертные вещества, и жидкий поток. Согласно изобретению при этом давление при извлечении газообразного фосгена на стадии с) выше, чем давление жидкого потока, получаемого при разделении смеси HCl/фосген (стадии б)).

Для этого жидкий поток, полученный на стадии б), подается в выпарной аппарат. Этот выпарной аппарат обогревается внешним теплоносителем. Температура кубовой части выпарного аппарата лежит в области от 30 до 250°C, предпочтительно от 70 до 230°C и особенно предпочтительно в области 100-220°C.

Помимо жидкого потока со стадии б), в выпарной аппарат может к тому же подаваться дополнительный жидкий поток фосгена. Этот дополнительный жидкий поток фосгена, как правило, имеет температуру от -30 до 10°C, предпочтительно от -20 до 0°C. Как правило, этот поток содержит в основном фосген, то есть содержание фосгена находится между 95-100% масс., предпочтительно содержание фосгена находится между 98-100% масс., в пересчете на массу этого потока.

В выпарном аппарате жидкость частично испаряется, то есть происходит непрерывное или периодическое выведение жидкости из выпарного аппарата, предпочтительно это выведение осуществляется непрерывно.

Кроме того, возможно в различных вариантах исполнения способствовать извлечению газообразного фосгена путем, например, продувки инертными газами, такими как, например, азот.

Газообразный поток, полученный при извлечении газообразного фосгена на стадии с), в основном содержит фосген. Помимо фосгена, этот поток еще может содержать инертные газы, и/или растворитель, и/или побочные продукты реакции, и/или HCl. Как правило, этот поток газа содержит 80-100% масс., предпочтительно 85-99,9% масс., особенно предпочтительно 90-99,8% масс. и наиболее предпочтительно 92-99,7% масс. фосгена, в пересчете на массу газового потока. К тому же этот поток может содержать до 20% масс. парообразного растворителя, предпочтительно до 15% масс. и особенно предпочтительно количество между 5 масс. м.д. и до 10% масс. растворителя, в пересчете на массу газового потока. Для оптимизации расхода энергии целесообразно допускать определенное содержание растворителя в этом газообразном потоке. Это содержание, как правило, составляет по меньшей мере 5 масс. частей на млн, предпочтительно по меньшей мере 10 масс. частей на млн и особенно предпочтительно по меньшей мере 25 масс. частей на млн в пересчете на массу этого газового потока. Этот поток, как правило, может содержать в сумме максимально 1% масс. инертных газов, предпочтительно максимально 0,5% масс. и особенно предпочтительно 0,1% масс., в пересчете на массу газового потока. Кроме того, этот поток может содержать

максимально 5% масс. HCl, предпочтительно максимально 4,0% масс. и особенно предпочтительно максимально 3,5% масс. HCl, в пересчете на массу газового потока. Содержание присутствующих при необходимости побочных продуктов реакции, как правило, составляет до 5% масс., предпочтительно до 4% масс. и особенно предпочтительно до 2,5% масс., в пересчете на массу этого газового потока.

Газообразный поток, образующийся при извлечении газообразного фосгена, содержащий фосген, как правило, на выходе из этой стадии процесса имеет температуру -10-100°C, предпочтительно 0-80°C и особенно предпочтительно 5-70°C. Давление этого получающегося газообразного потока, как правило, на выходе из этой стадии процесса составляет от 1,05 до 6 бар по абсолютной величине, предпочтительно от 1,3 до 6 бар по абсолютной величине и особенно предпочтительно от 1,6 до 6 бар. В качестве выхода из стадии процесса понимают патрубки для выхода газа из аппарата или нескольких аппаратов, в которых проводится стадия с).

Согласно изобретению давление газообразного потока, полученного на стадии с), содержащего фосген, постоянно выше, чем давление жидкого содержащего фосген потока, полученного на стадии b). При этом требуемая разность давлений относится к давлению газообразного потока, содержащего фосген, при выходе из аппарата или нескольких аппаратов, в которых проводится стадия с), и давлению жидкого содержащего фосген потока, полученного на стадии b), при выходе из аппарата или нескольких аппаратов, в которых проводится стадия b), скорректированному на величину гидростатического давления столба жидкости в этом аппарате или нескольких аппаратах. Как правило, и предпочтительно эта разность давлений составляет по меньшей мере 50 мбар, особенно предпочтительно по меньшей мере 100 мбар и наиболее предпочтительно по меньшей мере 250 мбар, и как правило, на превышает 100 бар.

Эта разность давлений предпочтительно может создаваться при помощи насоса для жидкого потока, содержащего фосген, полученного на стадии b), который предпочтительно установлен между аппаратами, в которых проводятся стадии b) и с).

К тому же при этом предпочтительно давление газообразного потока, содержащего фосген, полученного на стадии с), постоянно выше, чем давление газового потока, полученного на стадии b), содержащего HCl. При этом разность давлений между выходом газообразного потока со стадии с) и выходом газового потока, содержащего HCl, полученного на стадии b), составляет предпочтительно по меньшей мере 50 мбар, предпочтительно по меньшей мере 100 мбар и особенно предпочтительно по меньшей мере 250 мбар. Как правило, разность давлений между стадией b) и стадией с) не превышает 100 бар.

Предпочтительно тем самым на стадии а) при помощи этой подачи под давлением газообразный поток, содержащий фосген, выходящий из стадии извлечения газообразного фосгена на стадии с), может подаваться в реакцию на стадию а) без использования на пути движения газа элемента, повышающего давление. В результате

отказа от повышающего давление элемента на пути движения газа улучшается безопасность процесса, поскольку можно отказаться от затруднительных с точки зрения техники безопасности газонепроницаемых уплотнений вращающихся частей.

Предпочтительно тогда газовый поток, образовавшийся в реакции на стадии а), также может полностью или частично подаваться без использования повышающих давление

элементов до разделения смеси HCl-фосген на стадии b). Следовательно, особенно предпочтительно в части движения газа полностью отказаться от использования повышающих давление элементов для циркулирующего в цикле фосгена (стадии от а) до d)).

При извлечении газообразного фосгена на стадии с) получается жидкий поток, который в основном состоит из растворителя. Помимо этого растворителя, данный поток также может еще содержать побочные продукты реакции. Кроме того, поток может содержать еще определенные количества фосгена. Этот жидкий поток, как правило, содержит 80-100% масс. растворителя, предпочтительно 85-99,9% масс., особенно предпочтительно 90-99,8% масс. и наиболее предпочтительно 95-99,7% масс., в пересчете на массу этого жидкого потока.

К тому же этот поток может содержать до 20% масс. растворенного фосгена, предпочтительно до 15% масс. и особенно предпочтительно до 10% масс., а наиболее предпочтительно до 7% масс. фосгена, в пересчете на массу жидкого потока. Для оптимизации расхода энергии целесообразно допускать определенное содержание фосгена в этом жидким потоке. Это содержание, как правило, составляет по меньшей мере 1 масс. части на млн, предпочтительно по меньшей мере 3 масс. части на млн и особенно предпочтительно по меньшей мере 8 масс. частей на млн в пересчете на массу этого жидкого потока. Этот поток, как правило, может содержать в сумме максимально 0,5% масс. растворенных инертных газов, предпочтительно максимально 0,1% масс. и особенно предпочтительно 0,05% масс., в пересчете на массу жидкого потока. Кроме того, этот поток может содержать максимально 1% масс. HCl, предпочтительно максимально 0,1% масс. и особенно предпочтительно максимально 0,05% масс. HCl, в пересчете на массу жидкого потока. Содержание присутствующих при необходимости побочных продуктов реакции, как правило, составляет до 5% масс., предпочтительно до 4% масс. и особенно предпочтительно до 2,5% масс., в пересчете на массу этого жидкого потока.

Для оптимизации потребления энергии на стадиях процесса согласно изобретению при необходимости целесообразно жидкий содержащий фосген поток, полученный при разделении смеси HCl-фосген на стадии б), непосредственно, то есть без дополнительного технологического изменения, или не напрямую, то есть после дополнительного технологического изменения вводить в процесс извлечения газообразного фосгена на стадии с).

Под технологическим изменением согласно этой публикации понимают изменение состава, давления или температуры.

Предпочтительно жидкий поток, полученный со стадии б), вводится в процесс извлечения газообразного фосгена на стадии с) не напрямую. Особенно предпочтительно изменяется температура жидкого потока, предпочтительно эта температура повышается. При этом повышение температуры потока между выходом со стадии б) и входом на стадию с), как правило, находится в интервале между 0,5-220°C, предпочтительно между 1-200°C и особенно предпочтительно между 5-175°C.

Особенно предпочтительно температура повышается в результате взаимодействия по меньшей мере с одним из других жидких потоков веществ в установке.

Предпочтительно это взаимодействие происходит в теплообменнике, в таком как, например, кожухотрубчатый теплообменник или пластинчатый теплообменник, предпочтительно в кожухотрубчатом теплообменнике.

Для минимизации аппаратно-технических затрат, а вместе с тем для минимизации инвестиционных расходов, целесообразно ограничивать общее число аппаратов, в которых осуществляются эти технологические изменения потока. Как правило, это технологическое изменение проводится не более чем в 15 аппаратах в ряду, предпочтительно не более чем в 10 аппаратах в ряду и особенно предпочтительно не более чем в 8 аппаратах в ряду. В результате этого ограничения уменьшается число

соединяющих трубопроводов и фланцевых соединений и тем самым опасность утечки. Таким образом, это повышает безопасность процесса.

Для оптимизации потребления энергии на стадиях процесса согласно изобретению при необходимости целесообразно жидким поток, полученный на стадии с), перед 5 дальнейшим использованием в общем процессе изменять технологически.

Этот поток при необходимости может полностью или частично использоваться в качестве растворителя при разделении смеси HCl-фосген на стадии b). Это является особенно предпочтительным, чтобы удалять из процесса легко кипящие продукты реакции вместе с потоком газа, полученным на стадии b).

10 С помощью способа согласно изобретению возможно достичь высокого выхода при регенерации фосгена. При этом под выходом при регенерации фосгена понимают долю фосгена, которая отделяется с помощью стадии b) согласно изобретению из газовой смеси, выходящей из реактора, содержащей по меньшей мере HCl и не вступивший в реакцию избыток фосгена, и с помощью газообразного потока, получающегося на 15 стадии с), снова подается во взаимодействие согласно стадии а).

Для расчета выхода при регенерации фосгена составляется соотношение, выраженное в процентах, из количества фосгена в газовом потоке, поданном на стадию процесса b), и количества фосгена в газовом потоке, выходящем со стадии с), причем при необходимости вычитается подведенный свежий фосген.

20 Как правило, выход при регенерации фосгена составляет более 90%, в частности, более 93%, предпочтительно более 95% и особенно предпочтительно более 98%.

Способ согласно изобретению предоставляет благоприятную возможность отказаться во всем объеме газообразного фосгена от использования элементов, повышающих давление, для газообразного фосгена. Благодаря предпочтительному отказу от этих 25 устройств повышается безопасность производственного оборудования, поскольку эти устройства нередко имеют уплотнения валов, герметизация которых именно при использовании газообразного фосгена является дорогостоящей с точки зрения технологии и проблематичной с точки зрения техники безопасности. Кроме того, часто использование элементов, повышающих давление, является энергоемким, так что в 30 результате отказа от этих элементов улучшается потребление энергии для установки.

Под элементом, повышающим давление, согласно данной публикации следует понимать техническое устройство, которое повышает давление газообразного потока. Это означает, что давление газа на входе в это устройство меньше, чем давление газа при выходе из этого устройства. Возможными элементами, повышающими давление, 35 являются, например, компрессоры, нагнетатели или форсунки.

Под объемом газообразного фосгена согласно данному изобретению следует понимать объем газа, в котором фосген в сколько-нибудь значительном количестве присутствует в газообразном виде. Под сколько-нибудь значительным количеством фосгена следует понимать, что содержание фосгена в объеме газа составляет >1% масс.

40 В частности, под общим объемом газообразного фосгена следует понимать область, начинающуюся на участке процесса извлечения газообразного фосгена (стадия с)), обратную подачу фосгена (стадия d)), фосгенирование (стадия а)) и разделение смеси HCl-фосген (стадия b)), а также производство фосгена.

Обратная подача фосгена (стадия d))

45 Газообразный поток со стадии с), полученный в способе согласно изобретению, полностью или частично подается обратно на взаимодействие согласно стадии а). Предпочтительно этот поток полностью подается обратно на взаимодействие согласно стадии а). В частности, не нужно часть газообразного потока, получающегося на стадии

с), снова подавать на разделение смеси HCl-фосген (стадию b)).

Газовый поток, полученный на стадии с), возможно регулируемо или нерегулируемо распределять по реакторам, предпочтительно это распределение осуществляется регулируемо. Количество реакторов, в которые подается газообразный поток,

5 получающийся на стадии с), при необходимости в комбинации с газообразным потоком, получающимся при производстве фосгена, должно составлять по меньшей мере один. Однако также возможно большее число реакторов, предпочтительно это число меньше 20. Также возможно, если в случае использования более чем одного реактора один или 10 несколько реакторов обеспечиваются исключительно свежим фосгеном, в то время как оставшиеся реакторы снабжаются исключительно потоком газа, полученным из процесса извлечения газообразного фосгена на стадии с).

Также возможно, чтобы газовый поток со стадии а), полученный из нескольких 15 реакторов, в комбинированном виде вводился в процесс разделения смеси HCl-фосген на стадии b). Предпочтительно до 20 реакторов через их соответствующие потоки газа, выходящие со стадии а), присоединены к общему процессу разделения смеси HCl-фосген на стадии b). Для этого газовые потоки могут вводиться на стадию процесса b) совместно, раздельно или частично объединенными. Изоцианат, полученный на стадии 20 процесса а), может быть аналогичным или отличаться.

Необходимый для фосгенирования свежий фосген, то есть фосген, полученный, как правило, путем взаимодействия хлора с монооксидом углерода, может вноситься в 25 процесс согласно изобретению в различных вариантах. Под свежим фосгеном согласно данной заявке понимают такой фосген, который не образуется непосредственно способом согласно изобретению. При этом предпочтительно речь идет о таком фосгене, который после синтеза фосгена, в большинстве случаев из хлора и монооксида углерода, 25 не проходит этапов реакции со степенью превращения фосгена более чем 5% от глубины конверсии для фосгена, полученного при синтезе этого фосгена.

С одной стороны, свежий фосген возможно применять газообразным. Этот газообразный фосген может смешиваться с потоком газа, полученным из извлечения 30 газообразного фосгена на стадии с), и подаваться в реакцию фосгенирования на стадию а) в виде объединенного потока. Это известно из уровня техники, например из европейской заявки на патент EP-A-2028179. Газообразный свежий фосген при необходимости может вместе или раздельно подаваться в реакторы для реакции фосгенирования на стадию а) в сочетании с газообразным потоком, полученным при извлечении газообразного фосгена на стадии с).

35 Кроме того, возможно газообразный поток свежего фосгена, полученный при производстве фосгена, совместно с потоком, выходящим из реактора, вводить на стадию разделения смеси HCl-фосген на стадию b). Согласно европейской заявке EP-A-1849767 это является благоприятным, чтобы отогнать загрязняющие примеси из HCl и чтобы получить особенно чистый поток HCl.

40 Кроме того, возможно вводить свежий фосген в процесс извлечения газообразного фосгена на стадии с) в газообразном виде. Это является предпочтительным, поскольку в результате введения газа испарение жидкого потока на этой стадии процесса облегчается благодаря отпарному эффекту.

Если свежий фосген вносится в способ согласно изобретению в газообразном виде, 45 то давление при производстве фосгена выше, чем давление газообразного потока, получающегося на стадии с). Как правило, давление при производстве фосгена по меньшей мере на 50 мбар выше, предпочтительно по меньшей мере на 80 мбар выше и особенно предпочтительно по меньшей мере на 100 мбар выше, чем давление на

стадии с). Как правило, разность давлений между процессом производства фосгена и газообразным потоком, получающимся на стадии с), составляет не более 100 бар.

С другой стороны, возможно сначала сжижать свежий фосген и тем самым в максимальной степени очищать от инертных газов и побочных продуктов получения 5 фосгена. В этом случае возможно вводить полученный таким образом жидкий фосген в процесс разделения смеси HCl-фосген на стадию b). Однако возможно также подавать этот жидкий фосген в процесс извлечения газообразного фосгена на стадию с). Кроме того, возможно в отдельной установке полученный таким образом жидкий фосген испарять, благодаря чему получается газообразный поток фосгена, который может 10 вводиться в процесс согласно изобретению в соответствии с возможностями, описанными в предыдущем абзаце.

Если жидкий фосген сначала сжижается, то давление при производстве фосгена является независимым от давления на стадии с), то есть это давление при производстве фосгена может быть выше, таким же или ниже, чем давление на стадии с), как правило, 15 давление при производстве фосгена (свежего фосгена) выше, чем давление на стадии с). Существенно только, чтобы сжиженный свежий фосген подавался в процесс согласно изобретению. Это может осуществляться путем подходящей установки аппаратов при помощи перепада высот в результате действия силы тяжести или при помощи создания давления газа. Предпочтительно это осуществляется с помощью насоса. Передача 20 сжиженного свежего фосгена в процесс согласно изобретению может осуществляться в непрерывном или периодическом режиме, предпочтительно непрерывно.

Предпочтительно в результате такого присоединения процесса производства фосгена к процессу согласно изобретению свежий фосген может вводиться в процесс согласно изобретению без использования на пути прохождения газа элемента, повышающего 25 давление. Благодаря отказу на пути прохождения газа от элемента, повышающего давление, улучшается безопасность процесса, поскольку можно отказаться от затруднительных с точки зрения техники безопасности газонепроницаемых уплотнений вращающихся частей.

Согласно изобретению давление содержащего фосген газообразного потока, 30 полученного на стадии с), постоянно выше, чем давление содержащего фосген жидкого потока, полученного на стадии b). К тому же при этом предпочтительно давление газа, получающегося на стадии с), всегда выше, чем давление газа, получающегося на стадии b). Кроме того, давление на стадии а) ниже, чем давление газа, получающегося на стадии с). Кроме того, давление на стадии а) выше, чем давление газа, получающегося на 35 стадии b). Следовательно, для всего процесса, состоящего из стадии а) (газофазного фосгенирования), стадии b) (процесса разделения смеси HCl-фосген), стадии с) (извлечения газообразного фосгена), получается, что давление на стадии с) является самым высоким, а на стадии b) самым низким, в то время как давление на стадии а) составляет величину между давлениями на стадиях с) и b). Благодаря этому способу 40 согласно изобретению для газообразного фосгена во всем объеме газообразного фосгена можно отказаться от использования элементов, повышающих давление, и, таким образом, может улучшаться безопасность установки.

Как правило, имеющаяся разность давлений между выходом газообразного потока из стадии с) и выходом газообразного потока, содержащего HCl, из стадии b), равная 45 по меньшей мере 50 мбар, предпочтительно по меньшей мере 100 мбар и особенно предпочтительно по меньшей мере 250 мбар, обеспечивает то, что газ без дополнительного элемента, повышающего давление, проходит из стадии извлечения газообразного фосгена (стадии с)) через газофазное фосгенирование (стадию а)) на

разделение смеси HCl-фосген (стадию b)). С точки зрения изобретения не важно, как распределяется общая разность давлений между стадией c) и стадией b), если разность давлений между стадией c) и стадией a) составляет по крайней мере 20 мбар, и разность давлений между стадией a) и стадией b) по крайней мере 20 мбар. Эта разность давлений обеспечивает достаточно высокую скорость газа, так что можно отказаться от использования в объеме газообразного фосгена элемента, повышающего давление.

Примеры

Данные, указанные в частях на млн в рамках этой заявки следует понимать как отнесенные к массе (масс. части на млн). Данные, указанные в мбар, обозначают абсолютное давление в мбар.

Пример 1 (согласно изобретению)

В трубчатом реакторе с установленной после него секцией конденсации изоцианата при помощи перемешивания в сопле вводится в реакцию смесь, состоящая из газообразных 2,4- и 2,6-толуилендиаминов, а также азота в качестве инертного газа, вместе с газообразным потоком фосгена. Давление в реакторе составляет 1600 мбар, температура реакции приблизительно 450°C. При этом получается жидкий поток, содержащий 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианаты, а также газообразный поток, содержащий фосген и HCl. Поток, содержащий изоцианаты, с помощью перегонки очищался до чистых толуилендиизоцианатов.

Газообразный поток, содержащий HCl и фосген, полученный при помощи трехстадийного проведения процесса, разделяется на поток газообразного HCl и жидкий поток, содержащий фосген. Сначала этот поток частично конденсируется, затем остающийся газ пропускается через изотермический, а затем адиабатический этап абсорбции. К тому же в головной части адиабатического этапа абсорбции добавляется холодный растворитель с температурой -11°C и стекает в противотоке с газом на протяжении этого этапа абсорбции. В головной части абсорбционной колонны отбирается газообразный HCl с содержанием фосгена менее 50 масс. частей на млн, в кубовой части абсорбционной колонны получается раствор, состоящий из одихлорбензола (ОДБ) и фосгена, при давлении примерно 1400 мбар на высоте зеркала жидкости. Давление газообразного HCl в головной части абсорбционной колонны составляет 1300 мбар.

Получаемый таким образом раствор фосгена при помощи насоса перекачивается в процесс извлечения газообразного фосгена, который оформлен в форме десорбционной колонны. Подача осуществляется между отпарной и укрепляющей частями колонны. В головной части колонны отбирается газообразный поток, содержащий 94,4% масс. фосгена и 4,4% масс. HCl, с давлением 1800 мбар. Этот поток в газообразном виде смешивается с потоком газообразного фосгена (свежего фосгена) из процесса производства фосгена и подается к соплу трубчатого реактора.

В общем объеме газообразного фосгена не используется элемент, повышающий давление, выход при регенерации фосгена составляет 98,3%.

Пример 2 (согласно изобретению)

В установке для получения дизоцианатов путем фосгенирования в газовой фазе, состоящей из двух линий, в первой линии фосгенирования в трубчатом реакторе с установленной после него секцией конденсации изоцианата при помощи перемешивания в сопле вводится в реакцию смесь, состоящая из газообразного изофурондиамина, а также азота в качестве инертного газа, вместе с газообразным потоком фосгена, который вводится непосредственно из процесса производства фосгена. Давление в реакторе составляет 1300 мбар, температура в реакции приблизительно 400°C.

Реакционная смесь сильно охлаждается в результате отведения теплоты с добавлением или без добавления растворителя, причем на выходе из охлаждающей зоны получается жидккая фаза, в основном содержащая изофорондиизоцианат, и газообразная фаза без изоцианата, в основном содержащая избыток фосгена, а также побочный продукт - 5 HCl. Поток, содержащий изоцианат, с помощью перегонки очищается до чистого изофорондиизоцианата.

В установке для получения дизоцианатов путем фосгенирования в газовой фазе, состоящей из двух линий, во второй линии фосгенирования в трубчатом реакторе с установленной после него секцией конденсации изоцианата при помощи перемешивания 10 в сопле вводится в реакцию смесь, состоящая из газообразного 1,6-диаминогексана, а также азота в качестве инертного газа, вместе с газообразным потоком фосгена, который состоит из смеси потока газообразного фосгена (свежего фосгена) из процесса производства фосгена и потока газообразного фосгена из десорбционной колонны. Давление в реакторе составляет 1300 мбар, температура в реакции приблизительно 15 430°C. Реакционная смесь сильно охлаждается в результате отведения теплоты с добавлением или без добавления растворителя, причем на выходе из охлаждающей зоны получается жидкая фаза, в основном содержащая 1,6-гександиизоцианат, и газообразная фаза без изоцианата, в основном содержащая избыток фосгена, а также побочный продукт - HCl. Поток, содержащий изоцианат, с помощью перегонки 20 очищается до чистого 1,6-гександиизоцианата.

Потоки из обеих линий фосгенирования, содержащие газообразный HCl и фосген, соединяются и совместно при помощи трехстадийного проведения процесса разделяются на поток газообразного HCl и жидкий поток, содержащий фосген. Сначала этот поток частично конденсируется, затем остающийся газ пропускается через изотермический, 25 а затем адиабатический этап абсорбции. К тому же в головной части адиабатического этапа абсорбции добавляется холодный растворитель с температурой -11°C и стекает в противотоке с газом на протяжении этого этапа абсорбции. В головной части абсорбционной колонны отбирается газообразный HCl с содержанием фосгена менее 0,5% масс., в кубовой части абсорбционной колонны получается раствор, состоящий 30 изmonoхлорбензола (МХБ) и фосгена, при давлении примерно 1150 мбар на высоте зеркала жидкости. Давление газообразного HCl в головной части абсорбционной колонны составляет 1080 мбар.

Получаемый таким образом раствор фосгена при помощи насоса перекачивается в процесс извлечения газообразного фосгена, который оформлен в виде десорбционной 35 колонны. Подача осуществляется между отпарной и укрепляющей частями колонны. В головной части колонны отбирается газообразный поток, содержащий 94,4% масс. фосгена и 4,4% масс. HCl, с давлением 1400 мбар. Этот поток в газообразном виде смешивается с потоком газообразного фосгена (свежего фосгена) из процесса 40 производства фосгена и подается к соплу трубчатого реактора второй линии фосгенирования.

В общем объеме газообразного фосгена не используется элемент, повышающий давление, выход при регенерации фосгена составляет 98,5%.

Пример 3 (согласно изобретению)

В трубчатом реакторе соответственно Примеру 1 получается жидкий поток, 45 содержащий 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианаты, а также газообразный поток, содержащий фосген и HCl. Разделение газовой смеси, содержащей HCl и фосген, осуществляется, как описано в Примере 1. Давление газообразного HCl, выходящего из абсорбционной колонны, у патрубка для выхода газа составляет 1300 мбар, давление раствора фосгена,

находящегося в кубовой части установки, измеренное у патрубка для выхода жидкости, за вычетом давления, обусловленного гидростатическим давлением столба жидкости, составляет 1400 мбар.

Получаемый раствор фосгена при помощи насоса перекачивается в процесс

⁵ извлечения газообразного фосгена, который оформлен в виде десорбционной колонны. Подача осуществляется между отпарной и укрепляющей частями колонны. Кроме того, выше укрепляющей части колонны подается жидкий свежий фосген. В головной части колонны отбирается газообразный поток, содержащий 97,6% масс. фосгена и 2,4% масс. HCl, с давлением 1900 мбар и снова подается в реакцию.

¹⁰ В общем объеме газообразного фосгена не используется элемент, повышающий давление, выход при регенерации фосгена составляет 99%.

Пример 4 (согласно изобретению)

В трубчатом реакторе соответственно Примеру 1 получается жидкий поток, содержащий 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианаты, а также газообразный поток, содержащий ¹⁵ фосген и HCl. Разделение газовой смеси, содержащей HCl и фосген, осуществляется, как описано в Примере 1. Давление газообразного HCl, выходящего из абсорбционной колонны, у патрубка для выхода газа составляет 1300 мбар, давление раствора фосгена, находящегося в кубовой части установки, измеренное у патрубка для выхода жидкости, за вычетом давления, обусловленного гидростатическим давлением столба жидкости, ²⁰ составляет 1400 мбар.

Получаемый таким образом раствор фосгена вводится в десорбционную колонну. Эта десорбционная колонна оснащена только укрепляющей частью с 20 теоретическими ступенями. Подача в колонну осуществляется ниже укрепляющей части. В головной части колонны с давлением 2000 мбар отбирается газообразный фосген и снова подается ²⁵ в реакцию. В кубовой части колонны при температуре примерно 115°C отбирается ОДБ, который содержит 6,7% масс. фосгена.

В общем объеме газообразного фосгена не используется элемент, повышающий давление, выход при регенерации фосгена составляет 95,6%.

Пример 5 (согласно изобретению)

В трубчатом реакторе соответственно Примеру 1 получается жидкий поток, содержащий 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианаты, а также газообразный поток, содержащий фосген и HCl. Разделение газовой смеси, содержащей HCl и фосген, осуществляется, как описано в Примере 1. Давление газообразного HCl, выходящего из абсорбционной колонны, у патрубка для выхода газа составляет 1300 мбар, давление раствора фосгена, находящегося в кубовой части установки, измеренное у патрубка для выхода жидкости, за вычетом давления, обусловленного гидростатическим давлением столба жидкости, ³⁵ составляет 1400 мбар.

Получаемый таким образом раствор фосгена с температурой ниже 10°C закачивается насосом в головную часть колонны для отгонки легких фракций с 20 теоретическими ⁴⁰ ступенями. В головной части этой колонны для отгонки легких фракций при давлении 2000 мбар отбирается газообразный фосген, который содержит приблизительно 0,2% масс. растворителя. В кубовой части этой колонны для отгонки легких фракций отбирается растворитель примерно с 100 масс. частями на млн фосгена.

В общем объеме газообразного фосгена не используется элемент, повышающий ⁴⁵ давление, выход при регенерации фосгена составляет 99%.

Пример 6 (согласно изобретению)

В трубчатом реакторе с установленной после него секцией конденсации изоцианата при помощи перемешивания в сопле вводится в реакцию смесь, состоящая из

газообразного 1,6-диаминогексана, а также азота в качестве инертного газа, вместе с газообразным потоком фосгена, который вводится непосредственно из процесса производства фосгена. Давление в реакторе составляет 1450 мбар, температура в реакции приблизительно 450°C. Реакционная смесь сильно охлаждается в результате отведения теплоты с добавлением или без добавления растворителя, причем на выходе из охлаждающей зоны получается жидкая фаза, в основном содержащая 1,6-дизоцианатогексан, и газообразная фаза без изоцианата, в основном содержащая избыток фосгена, а также побочный продукт - HCl. Поток, содержащий изоцианат, с помощью перегонки очищается до чистого 1,6-дизоцианатогексана.

10 Поток, содержащий газообразный HCl и фосген, при помощи трехстадийного проведения процесса разделяется на поток газообразного HCl и жидкий поток, содержащий фосген. Сначала этот поток частично конденсируется, затем остающийся газ пропускается через изотермический, а затем адиабатический этап абсорбции. К тому же в головной части адиабатического этапа абсорбции добавляется холодный растворитель с температурой -11°C и стекает в противотоке с газом на протяжении этого этапа абсорбции. В головной части абсорбционной колонны отбирается газообразный HCl с содержанием фосгена менее 0,5% масс., в кубовой части абсорбционной колонны получается раствор, состоящий изmonoхлорбензола (МХБ) и фосгена, при давлении примерно 1250 мбар на высоте зеркала жидкости. Давление газообразного HCl в головной части абсорбционной колонны составляет 1200 мбар.

15 Получаемый таким образом раствор фосгена при помощи насоса перекачивается в процесс извлечения газообразного фосгена, который оформлен в виде десорбционной колонны. Подача осуществляется между отпарной и укрепляющей частями колонны. В головной части колонны отбирается газообразный поток, содержащий 93,3% масс. 20 фосгена и 6,7% масс. HCl, с давлением 1800 мбар. Этот поток в газообразном виде смешивается с потоком газообразного фосгена (свежего фосгена) из процесса производства фосгена и подается к соплу трубчатого реактора.

25 В общем объеме газообразного фосгена не используется элемент, повышающий давление, выход при регенерации фосгена составляет 98,5%.

30

Формула изобретения

1. Способ получения изоцианатов путем взаимодействия в газовой фазе первичных аминов с фосгеном в стехиометрическом избытке, при котором

35 а) амин взаимодействует с фосгеном в реакторе при температуре выше температуры кипения этого амина, причем образуется жидкий поток, содержащий изоцианат, и газообразный поток, содержащий HCl и фосген, и

40 б) газообразный поток, полученный на стадии а), содержащий HCl и фосген, сначала в последовательности из ступени абсорбции в изотермическом режиме и ступени абсорбции в адиабатическом режиме разделяется на газообразный поток, содержащий HCl, и жидкий поток, содержащий фосген, и

45 в) жидкий поток, содержащий фосген, полученный на стадии б), потом разделяется на газообразный поток, содержащий фосген, и жидкий поток, а

д) газообразный поток, содержащий фосген, полученный на стадии с), возвращается в реакцию на стадию а), причем

е) давление в газообразном потоке, содержащем фосген, полученном на стадии с), выше, чем давление в жидким потоке, содержащем фосген, полученном на стадии б).

2. Способ по п.1, при котором на стадии д) обратная подача газообразного потока, содержащего фосген, полученного на стадии с), проводится без использования

элементов, повышающих давление.

3. Способ по п.1, при котором температура жидкого потока, содержащего фосген, полученного на стадии b), перед входом на стадию с) повышается на 0,5-220°C.

4. Способ по п.1, при котором на стадии с) получается газообразный поток,
5 содержящий фосген, который содержит 80-100 мас.% фосгена в пересчете на массу этого газообразного потока.

5. Способ по п.1, при котором на стадии b) получается жидкий поток, содержащий фосген, который содержит 30-90 мас.% фосгена в пересчете на массу этого жидкого потока.

10 6. Способ по п.1, при котором разность давлений на стадии е) составляет по меньшей мере 50 мбар.

7. Способ по п.1, при котором образовавшийся на стадии а) газовый поток, содержащий HCl и фосген, подается на разделение на стадию b) без использования элементов, повышающих давление.

15 8. Способ по п.1, при котором полученный на стадии b) жидкий поток, содержащий фосген, перекачивается на стадию с) при помощи насоса.

20

25

30

35

40

45