



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월12일

(11) 등록번호 10-1685699

(24) 등록일자 2016년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 263/10 (2006.01) *C07C 263/04* (2006.01)
C07C 265/14 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0126860
(22) 출원일자 2009년12월18일
심사청구일자 2014년12월17일
(65) 공개번호 10-2010-0071929
(43) 공개일자 2010년06월29일
(30) 우선권주장
10 2008 063 991.5 2008년12월19일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080056659 A
EP0593334 A

(73) 특허권자
코베스트로 도이칠란드 아게
독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
(72) 발명자
비스쿠프, 클라우스
독일 25712 부히홀츠 (디름.) 베르그스트라췌 25
브룬스, 라이너
독일 51373 레버쿠젠 에를렌베크 4아
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 안철균, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 이소시아네이트의 기상 제조 방법

(57) 요약

메타-톨루엔-다이소시아네이트는 메타-톨루엔디아민과 포스겐의 기상 반응에 의해 제조한다. 상기 포스겐화 방법에서 사용하기 위해 기화될 메타-톨루엔디아민은 0.5 중량% 미만의 톨루엔디아민 잔류물, 총 0.2 중량% 미만의 암모니아 및 시클로지방족 아민, 및 20 ppm 미만의 중금속을 함유해야 한다. 기화되고 있는 액체 메타-톨루엔디아민의 적어도 0.1 중량%는 기화되지 않아야 한다. 메타-톨루엔디아민의 상기 기화되지 않은 함량은 포스겐화 반응기에 공급하면 안된다.

(72) 발명자

로렌츠, 볼프강

독일 41540 도르마겐 지그스트라쎄 17

파데젠, 라르스

독일 25524 이트체회 도르프스트라쎄 28

펜네만, 베른트

독일 51467 베르기쉬 글라드바흐 리스츠티스트라쎄
1

폴, 프리츠

독일 25541 브룬스뷔텔 트리스헨링 7

라우쉬, 안드레아스

독일 41464 노이스 프링스스트라쎄 20

스테펜즈, 프리드헬름

독일 51373 레버쿠젠 에스펜베크 12

명세서

청구범위

청구항 1

(1) 포스겐의 기상 스트림 및

(2) 액상 메타-톨루엔디아민을 하나 이상의 증발기에서 기화시킴으로써 생성되며, 여기서

a) 증발기에 공급되는 액상 메타-톨루엔디아민은, 메타-톨루엔디아민의 중량을 기준으로 0.5 중량% 미만의 톨루엔디아민 잔류물, 및 메타-톨루엔디아민의 중량을 기준으로 총 0.2 중량% 미만의 암모니아 및 시클로지방족 아민을 함유하고,

b) 증발기에 공급되는 액상 메타-톨루엔디아민은, 메타-톨루엔디아민의 중량을 기준으로 20 ppm 미만의 중금속을 함유하며,

c) 증발기에 존재하는 액상 메타-톨루엔디아민의 양 V [kg] 대 증발기에서 배출되는 기체 스트림의 양 M [kg/h]의 비율은 2 h 미만이며,

d) 증발기에 공급되는 액상 메타-톨루엔디아민은 부분적으로 기화되고, 여기서 기화되지 않은 메타-톨루엔디아민의 양은 메타-톨루엔디아민의 중량을 기준으로 적어도 0.1 중량%의 액상 메타-톨루엔디아민이며,

e) 기화되지 않은 메타-톨루엔디아민은 반응기에 공급되는 기상 스트림에 포함되지 않는 것인,

메타-톨루엔디아민의 기상 스트림

을 반응기에 공급하는 것을 포함하며, 여기서 상기 메타-톨루엔디아민은 기상 포스겐화되어 m -톨루엔 디이소시아네이트를 형성하는, m -톨루엔-디이소시아네이트의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 하나 이상의 증발기로 공급되는 메타-톨루엔디아민이

a1) 메타-톨루엔디아민의 중량을 기준으로 50 ppm 미만의 암모니아 및

a2) 메타-톨루엔디아민의 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만의 시클로지방족 아민

을 함유하는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 단계 d)에서 기화되지 않은 메타-톨루엔디아민이 배출구를 통해 증발기로부터 흘러나와 이어서 공급구를 통해 증발기로 다시 부분적으로 공급되는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 단계 d)에서 기화되지 않은 메타-톨루엔디아민이 배출구를 통해 증발기로부터 흘러나와 이어서 디니트로톨루엔의 수소화로부터 수득된 조 톨루엔디아민의 증류로 적어도 부분적으로 공급되는 것인 방법.

청구항 5

(1) 포스겐의 기상 스트림 및

(2) 하나 이상의 증발기에서 기화시킴으로써 생성되며, 여기서

a) 증발기에 공급되는 액상 메타-톨루엔디아민은, 메타-톨루엔디아민의 중량을 기준으로 총 0.2 중량% 미만의 암모니아 및 시클로지방족 아민을 함유하고,

b) 증발기에 공급되는 액상 메타-톨루엔디아민은 20 ppm 미만의 중금속을 함유하며,

c) 증발기로 공급되는 메타-톨루엔디아민은 적어도 15분 동안 100℃ 이상에서 열 처리되고 이에 따라 형성된 암모니아가 증발기로 도입되기 전에 제거되는 것인,

메타-톨루엔디아민의 기상 스트림

을 반응기에 공급하는 것을 포함하며, 여기서 상기 메타-톨루엔디아민은 기상 포스겐화되어 m-톨루엔 디이소시아네이트를 형성하는, 메타-톨루엔-디이소시아네이트의 제조 방법.

발명의 설명

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메타-톨루엔디아민의 기상 포스겐화에 의한 메타-톨루엔-디이소시아네이트의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 이소시아네이트는 다량으로 제조되고 폴리우레탄의 제조에서의 출발 물질로서 주로 사용된다. 이들은 통상적으로 상응하는 아민과 포스겐의 반응에 의해 제조된다. 이소시아네이트의 제조를 위한 가능한 방법은 아민과 포스겐의 기상 반응이다. 통상적으로 기상 포스겐화로 불리는 상기 방법에서, 반응 조건은 적어도 반응 성분 아민, 이소시아네이트 및 포스겐이, 그러나 바람직하게는 모든 유출물, 생성물 및 반응 중간 생성물이 선택된 조건하에서 기체 상태이도록 선택된다. 기상 포스겐화의 이점은 특히 감소된 포스겐 보유량(hold-up), 포스겐화되기 어려운 중간 생성물의 방지 및 증가된 반응 수율이다. 본 발명은 오직 기상 포스겐화에만 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 디아민과 포스겐의 기상 반응에 의한 디이소시아네이트의 다양한 제조 방법은 선행기술에 알려져 있다.

[0004] 구체적으로, 지방족 디아민의 기상 포스겐화는 많이 개시되어 있다. 따라서, EP 289 840 B1에는 불활성 기체 또는 불활성 용매의 증기에 의해 임의로 희석된 증기상 디아민(들) 및 포스겐이 별도로 200℃ 내지 600℃의 온도로 가열되고 난류를 유지하면서 원통형 반응 공간에서 서로 연속적으로 반응하는, 상응하는 디아민(들)의 기상 포스겐화에 의한 디이소시아네이트의 제조 방법이 기재되어 있다. 반응 공간에서 배출되는 기체 혼합물은 디아민에 상응하는 염화 카르바산의 분해 온도 초과 온도에서 유지된 불활성 용매를 지나간다. 이에 따라 불활성 용매 중에 용해되는 디이소시아네이트는 증류에 의해 후처리된다.

[0005] 상응하는 디이소시아네이트를 생성하기 위한 방향족 디아민과 포스겐의 기상 반응 또한 상기 문헌에 기재되어 있다.

[0006] EP 593 334 B1에는 튜브 반응기가 사용되는 방향족 디이소시아네이트의 기상 제조 방법이 기재되어 있다. 유출물의 혼합은 상기 방법에서 튜브 반응기의 벽을 좁힘으로써 달성된다. 상기 반응은 250 내지 500℃의 온도 범위에서 수행된다. 그러나, 상기 방법은 오로지 튜브 벽을 좁히는 것에 의한 유출물 스트림의 혼합이 적절한 혼합 장치의 사용과 비교하여 불량하게 작용하기 때문에 문제가 있다. 불량한 혼합은 통상적으로 원치않는 다량의 고형분 형성을 초래한다.

[0007] 공업적인 대규모로 방향족 디아민의 기상 포스겐화를 가능하게 하기 위해, 특히 방향족 디아민과 포스겐의 기상 반응에서 발생하는 이러한 고형분의 형성을 최소화하기 위한 많은 시도가 있었다. 상기 내용에서, 방향족 아민의 공업적인 대규모의 기상 포스겐화 방법에서의 개선은 기상 반응기의 운전 수명 연장을 초래하는, 기상 반응기내 유출물 스트림의 혼합 개선 및 유동의 균등화에 초점을 두었다.

[0008] EP 570 799 B1에는 관련된 디아민과 포스겐의 반응이 0.5 내지 5초의 평균 체류 시간내에 디아민의 비점 초과 튜브 반응기에서 수행되고, 평균 체류 시간으로부터의 평균 편차가 6% 미만인 것을 특징으로 하는, 방향족 디이소시아네이트의 제조 방법이 기재되어 있다. EP 570 799 B1의 교시에 따르면, 너무 긴 체류 시간 및 너무 짧은 체류 시간은 모두 원치않는 고형분의 형성을 초래하여, 반응 공간 내 유동의 균등화가 필요하고, 무엇보다도 반응 공간 내 성분들의 역혼합은 제외되어야 한다.

[0009] 유동 조건을 균등화하는 수단은 또한 EP 1 362 847 B1의 주제이다. EP 1 362 847 B1에는 튜브 반응기에서의 방향족 디이소시아네이트의 기상 제조 방법이 기재되어 있다. EP 1 362 847 B1의 교시에 따르면, 상기 방법에서는, 유동의 제어 (예를 들어, 유출물 스트림을 균등화하고 중앙에 오도록 하는 것), 및 시간에 대한 온도 변동의 감소 및 온도 분포에서 비대칭성 감소가 반응기 내 케이크 형성 및 차단을 피할 수 있으므로 반응기의 운전

수명을 단축시킬 수 있다.

- [0010] EP 1 449 826 A1의 교시에 따르면, 디이소시아네이트를 생성하는 방향족 디아민과 포스겐의 기상 반응 및 포스겐과 디아민의 반응은 상응하는 우레아 올리고머를 생성하는 디아민과 디이소시아네이트의 2차 반응과 경쟁한다. EP 1 449 826 A1에는 튜브 반응기에서의 역유동을 피함과 동시에 유출물 포스겐과 디아민의 개선된 혼합이 디이소시아네이트 형성의 선택성을 증가시키고 우레아의 형성을 감소시킨다고 교시되어 있다. 결과적으로, EP 1 449 826 A1의 교시에 따르면, 반응기 벽에 침착되기 때문에 자유 튜브 단면의 크기에서의 감소 및 반응기 내 압력의 점진적인 증가를 초래하여 결국 상기 공정의 운전 수명을 결정하는 튜브형 반응기 내 응축 생성물의 양이 감소될 수 있다. 유출물의 개선된 혼합을 위한 장치 해결책은 또한 EP 1 526 129 A1, DE 103 59 627 A1 및 WO 2007/028715 A에 개시되어 있다; EP 1 526 129 A1 (스핀 생성을 위한 유동 장치); DE 103 59 627 A1 (동심형으로 배열된 단순한 환형 노즐); WO 2007/028715 A (다수의 아민 공급물); 및 EP 1 449 826 A1 (튜브 반응기의 축에 평행하게 배열된 다수의 아민 노즐).
- [0011] 그럼에도 불구하고, 물리적 반응 조건 뿐만 아니라 포스겐과의 기상 반응에 사용되는 방향족 디아민의 특성은 개시된 방법의 주제였다.
- [0012] WO 2008/071564 A에 따르면, 상응하는 이소시아네이트를 생성하는 기상 포스겐화에서 반응시킬 아민은 몇가지 조건을 충족시켜야 한다. 구체적으로, 기상 반응기에 우세한 반응 조건하에 2 몰% 이하, 더 바람직하게는 1 몰% 이하, 가장 바람직하게는 0.5 몰% 이하의 정도로 분해되는 아민이 적합하다. WO 2008/071564 A의 교시에 따르면, 이들은 지방족 또는 시클릭 아민이다. WO 2008/071564 A에 따르면, 방향족 아민은 또한 이들이 상당한 분해 없이 기상으로 전환될 수 있는 경우에 사용될 수 있다. WO 2008/071564 A에는 바람직하게 적합한 방향족 아민이 2,4 또는 2,6 이성질체 또는 이들의 혼합물 (예를 들어 80:20 내지 65:35 (몰/몰) 혼합물)로서 톨루엔디아민 (TDA); 디아미노벤젠; 2,6-크실리딘; 나프틸디아민; 및 2,4'- 또는 4,4'-메틸렌(디페닐아민) (MDA) 및 이들의 이성질체 혼합물이라고 기재되어 있다. 그러나, 바람직하게 적합한 것으로 기재된 방향족 디아민이 어떻게 상당한 분해 없이 기상으로 전환될 수 있는가에 대한 교시는 WO 2008/071564 A에서 찾아볼 수 없다.
- [0013] EP 1 935 876 A1에도 또한 바람직하게 분해되지 않고 기상으로 전환될 수 있는 방향족 아민의 사용이 권장되어 있다. 상기 명세서에는 반응 공간이 열에의 노출을 초래하여 그 결과 이소시아나이드 또는 카르보다이미드 형성과 같은 2차 반응을 초래하는 가열 표면과, 또한 응축을 초래하여 침착물을 생성할 수 있는 냉각 표면을 갖지 않는, 이소시아네이트의 기상 제조 방법이 기재되어 있다.
- [0014] EP 1 754 698 A1에는 기상 포스겐화에 사용된 아민(들)의 열에의 노출을 고려한 특별한 기화 기술이 개시되어 있다. EP 1 754 698 A1의 교시에 따르면, 아민(들)과 포스겐의 반응을 위한 반응기에서 관찰되는 침착물은 반응 동안, 사용된 아민(들)의 분해에 의해 초래된다. 상기 명세서는 또한 기화 및 과열에서의 긴 체류 시간은, 특히 지방족 아민(들)이 사용되는 경우, 암모니아가 분할되면서 아민(들)의 부분적인 분해를 초래한다는 것을 교시하고 있다. 방향족 아민이 사용되는 경우에 관찰되는 기화 동안의 암모니아의 분할과 함께 상기 부분적인 분해는 수율을 감소시킬 뿐만 아니라 후속 포스겐화 반응 동안 하류 파이프라인 및 장치에서 염화 암모늄 침착물의 형성을 초래한다. 따라서 장치를 비교적 자주 세척해야 하고, 이는 제조 손실을 초래한다. EP 1 754 698 A1에는 상기 단점이 특히 아민의 기화 및 과열에 통상적으로 사용되는 튜브 번들 열 교환기, 플레이트 열 교환기 또는 강하 막 증발기에서 발생한다고 기재되어 있다. 기술적 해결책으로서, 상기 명세서는 지방족 아민의 기화 및 과열을 위한 특수 밀리- 또는 마이크로-열 교환기를 사용함으로써 기화 동안의 암모니아의 분할이 억제된다는 것을 교시하고 있다. 개시된 방법에서, 장치를 통한 순환 스트림이 제거되고, 아민이 장치를 한번만 관통하도록 아민은 증발기에서 완전하게 기화된다.
- [0015] 매우 작은 채널은 EP 1 754 698 A1에 개시된 마이크로 열 교환기의 단점이다. 산업 공정에 항상 존재하는 매우 소량의 고형분은 이미 차단을 초래하므로 증발기의 운전 수명을 감소시킨다. 또한 단점은 기화될 아민이 어떤 다른 기화될 수 없는 성분도 함유해서는 안된다는 것인데 이러한 다른 기화될 수 없는 성분은 증발기 표면상에 고형 잔류물로서 침착되어 열 전달이 감소되고 결과적으로 증발기의 차단을 초래할 수 있기 때문이다. 그러나, 필요한 품질의 아민 공급은 산업 공정에서 매우 복잡하고 고가이다. 반응기의 운전 수명은 상기 명세서의 교시 내용에 의해 개선되지만, 증발기 시스템의 운전 수명은 상당히 감소되어 생산 설비의 총 운전 수명은 유리하게 개선될 수 없다.
- [0016] 포스겐과의 기상 반응을 위한 아민의 기화 동안 아민의 열에의 노출을 최소화하는 것은 또한 EP 1 935 876 A1의 주제이다. EP 1 935 876 A1에는 포스겐과의 반응 전에, 일반적으로 아민이 기화되고 200℃ 내지 600℃로 가열되어 임의로는 불활성 기체 (예를 들어 N₂, He 또는 Ar)에 의해, 또는 불활성 용매 (예를 들어 임의로는 할로젠

으로 치환된 방향족 탄화수소, 예컨대 클로로벤젠 또는 o-디클로로벤젠)의 증기에 의해 희석된 형태로 반응 공간에 공급된다고 교시되어 있다. 상기 명세서는 출발 아민(들)의 기화는 임의의 알려진 기화 장치에서 수행될 수 있다고 교시하고 있다. 바람직한 것으로 기재된 기화 시스템은 소량의 작업량이 높은 순환량으로 강하 막 증발기 상을 지나가는 시스템이다. 기화 방법에서 출발 아민(들)의 열에의 노출을 최소화하는 것은 불활성 기체 및/또는 불활성 용매의 증기 중에 공급함으로써 임의적으로 도움을 받는다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0017] 방향족 아민과 포스겐의 기상 반응을 최적화하여 고형분의 형성을 최소화하려는 시도에도 불구하고, 공업적인 대규모로 방향족 디아민의 기상 포스겐화를 가능하게 하기 위해 방향족 디아민의 기상 포스겐화를 개선할 필요가 또한 존재한다. 본 발명의 목적은 최소의 고형분 형성과 함께 공업적인 대규모의 방향족 디아민의 기상 포스겐화 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0018] 놀랍게도, 본 발명에 이르러 대규모의 방향족 디아민의 기상 포스겐화가 방향족 디아민의 품질에 좌우되고, 특별한 기화 기술의 사용과 조합하여 사용된 아민의 품질의 제어가 방향족 디아민의 기상 포스겐화를 위한 설비의 운전 수명을 실질적으로 개선시킨다는 것이 밝혀졌다.

효 과

[0019] 본 발명에 따른 방법은 원치않는 고형분의 형성을 최소화하고 공업적인 대규모의 방향족 디아민의 기상 포스겐화를 가능하게 한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0020] 선행 기술과 비교하여 본 발명의 방향족 아민의 기상 포스겐화 방법에 의해 달성된 개선은 사용된 원료의 조성의 이해를 필요로 한다.

[0021] 방향족 아민은 상응하는 방향족 디니트로 화합물의 촉매적 수소화에 의해 제조될 수 있다는 것이 알려져 있다. 수소화는 용매, 예컨대 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올을 이용하여, 또는 상기 용매 없이 수행될 수 있다. 수소화는 반응 혼합물 중에 분산된 촉매의 보조에 의해 수행될 수 있다. 이에 따라 상기 촉매는 침전 또는 여과에 의해 분리제거되고 임의로는 공정으로 다시 공급되거나, 또는 막 여과에 의해 반응 시스템에 보유될 수 있다. 도핑된 또는 도핑되지 않은 레이니(Raney) 니켈 촉매 및/또는 예를 들어 이리듐, 코발트, 구리, 팔라듐 또는 백금을 함유하는 금속 촉매가 촉매로서 사용될 수 있다. 상기 방법은 선행 기술로부터 알려져 있다. 예를 들어, DE 2 135 154 B; DE 3 734 344 A1; EP 634 391 B1; DE 4 435 839 A1; EP 1 287 884 B1; EP 978 505 B1 및 EP 1 033 361 B1을 참조하기 바란다.

[0022] 방향족 아민 및 필수적인 부산물 물 이외에, 유기 부산물 또한 수소화 동안 형성된다. 유기 부산물은 통상적으로 방향족 아민에 대한 이들의 비점을 기준으로 저비점 물질 및 고비점 물질의 군으로, 또는 그의 화학적 특성에 따른 다양한 군으로 나뉜다.

[0023] 디니트로톨루엔 (DNT)을 생성하기 위한 톨루엔의 공업적인 질화 및 톨루엔디아민 (TDA)을 생성하기 위한 그의 수소화의 경우에, 물 및 톨루엔디아민 이외에 다수의 상기 유기 부산물을 함유하는 TDA 조 혼합물이 생성물로서 수득된다. 조 TDA 혼합물의 비-수성 함량은 92 내지 96 중량%의 m-TDA 이성질체 (2,4- 및 2,6-TDA), 1 중량% 미만의 파라-TDA 이성질체 (2,5-TDA), 3 내지 5 중량%의 저비점 물질 및 0.2 내지 2 중량%의 고비점 물질이고, 각 경우에 상기 백분율의 합은 100 중량% 이다.

[0024] 본 발명의 내용에서 m-TDA 이성질체는 2,4-TDA 및 2,6-TDA의 이성질체 혼합물을 지칭한다. 78 내지 82 중량%의 2,4-TDA 및 18 내지 22 중량%의 2,6-TDA의 이성질체 혼합물이 바람직하게 달성된다. 그러나, 상기 범위로 부터 벗어난 이성질체 비율을 갖는 m-TDA 이성질체 혼합물 및 또한 기술적으로 순수한 2,4- 또는 2,6-TDA 이성질체의 별도의 사용은 또한 방향족 디아민과 포스겐의 기상 반응을 위한 본 발명의 방법에서 사용하기에 적합하다. 이는 적합한 곳에서 용어 메타-톨루엔디아민의 사용에 의해 고려된다.

[0025] 본 발명의 내용에서, 저비점 물질은 2개의 m-TDA 이성질체보다 낮은 비점을 갖는 화합물이고, 고비점 물질은 2

개의 m-TDA 이성질체보다 높은 비점을 갖는 화합물이다.

- [0026] 조 TDA 혼합물의 비-수성 함량은 일반적으로 TDA 이성질체 이외에, 각각 저비점 물질인 톨루이딘 및 암모니아, 및 시클로지방족 아민을 포함한다. 본 발명의 내용에서, 시클로지방족 아민의 군은 TDA 이성질체 중 하나로부터 또는 톨루이딘으로부터 방향족 고리의 수소화에 의해 형성되고 임의로는 산소-함유기, 예컨대 케토기 또는 히드록실기를 함유할 수 있는 화합물을 포함한다. 시클로지방족 아민은 저비점 물질 또는 고비점 물질일 수 있다.
- [0027] TDA 이성질체 혼합물의 조성, 및 저비점 물질 및 시클로지방족 아민의 함량은 통상적으로 당업자에게 알려진 기체 크로마토그래피 방법을 사용하여 측정된다. 예를 들어 윌레부르드세 등 (Willeboordse et al.)의 방법 (문헌 [Willeboordse, F.; Quick, Q.; Bishop, E.T. "Direct gas chromatographic analysis of isomeric diaminotoluenes" Analytical Chemistry 1968, 40 (10), 1455-1458])이 적합하다.
- [0028] 착색된 올리고머 화학종은 종종 2개의 TDA 이성질체의 산화적 커플링에 의해 형성된다. 이들 화학종은 고비점 물질의 군으로 할당되어야 하고 일반적으로 TDA 잔류물로 지칭된다 (문헌 [Krauter, J.G.E.; Groß, M.; Panster, P.: "Influence of Hydrogen Supply on By-Product Formation during the Hydrogenation of DNT to TDA", Science and Technology in Catalysis 2002, 427-430]). WO 2005/066113 A1에는 아조, 아족시 또는 히드라진 화합물로 본질적으로 구성된 올리고머 및 중합체와 같은 TDA 잔류물이 기재되어 있다. 또한, 상기 명세서는 TDA 잔류물이 또한 촉매의 잔류물, 즉 중금속, 예컨대 이리듐, 구리, 코발트, 니켈, 철, 팔라듐 또는 백금을 함유할 수 있다고 나타낸다. EP 659 173 B1에는 TDA 잔류물의 가능한 성분으로서 디페닐메탄, 디페닐아민, 아크리딘 및 페나진, 즉 2개 이상의 방향족 고리를 함유하는 화합물이 기재되어 있다.
- [0029] 본 발명의 내용에서, 용어 TDA 잔류물은 또한 2개 이상의 방향족 고리를 함유하지만 매우 다양한 관능기를 가질 수 있는 유기 화합물을 집합적으로 나타낸다. 본 발명의 내용에서, TDA 잔류물은 또한 언급된 유기 화합물과 촉매의 잔류물, 즉 중금속, 예컨대 이리듐, 구리, 코발트, 니켈, 철, 팔라듐 및/또는 백금의 혼합물일 수 있다고 이해된다.
- [0030] TDA 잔류물의 함량은 통상적으로 잔류물 증류에 의해 측정되고, 샘플 중 TDA 잔류물의 중량 함량은 TDA 이성질체, 시클로지방족 아민 및 임의로 추가 저비점 물질을 증류 제거한 전과 후에 칭량함으로써 측정된다. 중금속, 즉 원소 주기율표에서 원소 티타늄보다 더 높은 원자번호를 가지는 모든 금속의 함량은 당업자에게 알려진 방법에 의해, 예를 들어 원자 흡착 분광법에 의해 측정될 수 있다.
- [0031] 수소화에서 수득된 조 TDA 혼합물은 통상적으로 추가 사용을 위해 정제된다. 정제는 증류, 결정화 및/또는 열에 의한 후처리 뿐만 아니라 화학적 산화 또는 환원 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0032] 대규모 산업 공정에서, 정제 방법은 바람직하게는 증류에 의해 수행되고, 상기 방식에서 반응의 물 및 저비점 물질, 예컨대 암모니아, 헥사히드로-톨루이딘, 헥사히드로-톨루엔디아민 및 임의로는 용매는 부분적으로 또는 완전히 제거된다. 상기 물, 저비점 물질 및 임의로 또한 용매의 분리는 하나 이상의 단계에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 하나 이상의 오르토-톨루엔디아민 이성질체의 증류에 의한 제거는 이후에 수행되고, 증류에 의한 o-TDA의 상기 분리는 하나 이상의 단계에서 수행될 수 있다. 이로써 o-TDA의 함량은 바람직하게는 0.3 중량% 미만으로 감소된다 (문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, A.R. Cartolano: Toluenediamine, John Wiley & Sons, 2001]).
- [0033] 조 TDA 혼합물을 후처리하기 위한 증류 단계 후에, m-TDA의 추가 농축은 남아있는 m-TDA로부터 TDA 잔류물의 분리에 의해 수행될 수 있다. 선행 기술에 따르면, TDA 잔류물은 통상적으로 m-TDA로부터 증류에 의해 분리된다. 가능한 가장 낮은 에너지 공급량 및 m-TDA의 손실로 TDA 잔류물을 연속적으로 분리하려는 많은 시도가 있었다. 모든 이들 시도는 기술적 관점에서 TDA 잔류물이 없다고 할 수 있는 m-TDA를 초래하지만, 상기 기술적 관점에서 순수한 m-TDA는, 열에의 노출 동안 소정량의 잔류물이 다시 형성되기 때문에, 결코 잔류물이 완전하게 제거되지 않는다.
- [0034] EP 659 173 B1에는 디이소시아네이트를 생성하는 아민과 포스겐의 액상 반응에서 보다 고분자량의 화합물의 형성이 감소되고 TDI 방법으로부터 상기 보다 고분자량 성분의 필수적인 방출이 감소되기 때문에, m-TDA로부터 TDA 잔류물의 분리가 유리하다고 언급되어 있다 (문헌 [Ullmann, 4th edition, volume 13, p. 351]). EP 659 173 B1에는 또한 잔류물-무함유 m-TDA만이 기상 포스겐화에 사용될 수 있다고 교시되어 있다. 그럼에도 불구하고, 잔류물-무함유 TDA만이 기상 포스겐화에 사용될 수 있다는 상기 단언은 EP 659 173 B1의 명세서에 더 상세하게 기재되어 있지 않다.

- [0035] 전반적으로, EP 659 173 B1에는 TDA 혼합물과 이질적이고 290℃ 초과를 갖는 보조 물질을 사용하여 m-TDA가 TDA 잔류물로부터 분리될 수 있는, 잔류물의 분리 방법이 기재되어 있다. 1 내지 5 중량%의 m-TDA 함량을 갖는 잔류물 /보조 물질 혼합물이 수득된다.
- [0036] EP 794 170 B1에는, 잔류물 대 보조 물질의 비율이 단지 1:2 이하이므로, EP 659 173 B1에 개시된 방법이 불리하다고 기재되어 있다. 보조 물질에 대한 비용 및 이들의 처리 이외에, m-TDA를 완전하게 분리하기 위해 필수적으로 요구되는 290℃의 저부 온도를 달성하기 위한 높은 에너지 비용이 고려되어야 한다. EP 794 170 B1에는, TDA 혼합물에 대해 이질적인 보조 물질 대신에, 비말동반제 (entraining agent)로서 o-TDA의 사용이 기재되어 있다. 가열 용도로 사용되는, 50 중량%의 잔류물, 40 중량%의 o-TDA 및 10 중량%의 m-TDA 이성질체를 함유하는 잔류물-함유 스트림이 이에 따라 수득될 수 있다. 잔류물-함유 스트림에 남아있는 10 중량%의 m-TDA 함량은 상당한 경제적 손실을 나타낸다.
- [0037] 비말동반제로서 o-TDA를 사용하는 m-TDA로부터 잔류물의 분리에 의한, 기술적 관점에서 순수한 m-TDA의 제조는 또한 WO 2002/048075 A1의 주제이다. WO 2002/048075 A1에 개시된 방법에서, 잔류물-함유 스트림 중 m-TDA는 EP 794 170 B1에서와 같은 단순한 혼합 및 증류에 의해서가 아닌, 스트리핑 컬럼을 사용하여 o-TDA에 의해 대체된다. 이에 따라 잔류물-함유 스트림 중 m-TDA 함량은 0.9 중량% 미만으로, 일부 경우에는 검출 한계 미만의 값으로 낮아질 수 있다.
- [0038] 그에 따라, 2,4- 및 2,6-TDA 이성질체를 본질적으로 함유하고 단지 대략 0.1 중량% (1,000 ppm)의 o-TDA 및 단지 대략 0.1 중량%의 TDA 잔류물을 함유하는 m-TDA가 수득된다. 상기 방법의 단점은 요구되는 장치 및 에너지에 대한 증가된 비용이다.
- [0039] EP 1 746 083 A1은 격벽 (dividing wall) 컬럼에서의 증류에 의해 조 TDA를 4개 이상의 생성물 스트림 P1 - P4로 분리함으로써 장치에 대한 증가된 비용의 요구를 해결한다. 생성물 스트림 P1은 저비점 물질을 함유하는 스트림이다. 생성물 스트림 P2는 o-TDA를 함유하는 스트림이고 생성물 스트림 P3는 m-TDA를 함유하는 스트림이다. 생성물 스트림 P4는 고비점 물질 및 m-TDA를 함유하는 생성물 스트림이다. 예를 들어, 상기 방법에 의해 m-TDA 이외에 0.59 중량%의 p-TDA 및 단지 0.1 중량%의 o-TDA를 또한 함유하고 기술적 관점에서 잔류물-무함유인 생성물 스트림 P3이 수득될 수 있다. m-TDA는 추가적인 장치에서 격벽 컬럼의 생성물 스트림 P4로부터 분리될 수 있다. 이는 상기 언급된 선행 기술의 내용 중 증류 방법에 의해, 또는, 예를 들어 진공에서의 가열하에 작동되는 니더(kneader) 건조기를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0040] 상업적인 대규모의 DNT의 수소화로부터 수득되는 것과 같은 조 TDA를 기술적 관점에서 잔류물이 없는 m-TDA로 전환하는 방법은 당업자에게 알려져 있다. 선행 기술 (EP 659 173 B1)은 또한 잔류물-무함유 m-TDA만이 기상 포스겐과의 반응에 사용되어야 한다고 권장한다.
- [0041] 선행 기술의 교시의 관점에서, 당업자는 잔류물을 분리한 후에 수득된 기술적으로 순수한 m-TDA가 알려진 방법에 의해 기화될 수 있으므로 기상 포스겐화에 완전하게 공급될 수 있다고 예상하였다.
- [0042] 그러나, 놀랍게도 선행 기술로부터 알려지고 물질의 유동의 관점에서 매우 유리한 상기 절차는 그 자체로 입증되지 않았다고 밝혀졌다. 그와 반대로, 경제적인 방식으로 m-TDA의 기상 포스겐화를 수행하는 것은 쓸모없는 것으로 입증되었다.
- [0043] 기상 포스겐화를 위해 기술적으로 순수한 m-TDA를 기상으로 완전히 전환시키는 것은 놀랍게도 기상 포스겐화에 요구되는 증기상 TDA의 순도를 초래하지 않으며, 다량의 암모니아의 형성을 초래한다. m-TDA의 완전한 기화 동안 암모니아의 이러한 방출은 후속적인 포스겐화 반응 및 하류 파이프라인 및 장치 양자 모두에서 염화암모늄의 침착물을 초래한다. 이들 설비는 비교적 자주 세척되어야 하며, 이는 제조 손실을 야기한다. 또한 선행 기술에 따라 그의 잔류물이 제거되고 기술적 관점에서 TDA 잔류물이 없다고 지칭될 수 있는 m-TDA는, 열에 노출 동안 소정량의 잔류물이 다시 형성되기 때문에 결코 전혀 잔류물이 없는 것은 아니다. 구체적으로, 선행 기술에서 권장된 m-TDA의 기상으로의 완전한 전환에서, 상기 잔류물은 증발기 시스템에 침착물을 초래하므로 증발기 시스템 또는 m-TDA의 기상 포스겐화를 위한 설비의 제한된 운전 수명을 초래한다.
- [0044] 따라서 본 발명의 목적은 기화 장치의 연장된 운전 수명과 동시에 암모니아의 낮은 방출을 특징으로 하고, 이에 따라 원치않는 고형분 및 관련된 케이크 형성, 차단 및 정지시간의 발생 감소를 보장하여 상당히 증가된 작업 시간을 특징으로 하는, m-TDA 기화에 의한 m-TDA의 기상 포스겐화에 의해 m-TDA를 제조하는 단순한 방법을 제공하는 것이다.

- [0045] 기상 포스겐화를 위해 기화될 m-TDA 중에 암모니아의 방출을 촉진하는 물질의 함량을 가능한 한 낮게 유지함으로써 상기 목적을 달성할 수 있다. 기상 포스겐화를 위해 기화될 m-TDA는 또한 가능한 한 적은 양의 물리적으로 용해되는 암모니아를 함유해야 한다.
- [0046] 기화될 m-TDA에 함유된 불순물의 특성 및 함량은 기화 동안 암모니아의 방출 정도에 상당한 영향을 미친다. m-TDA가 기화되는 경우, 불순물의 농도가 증가하고 암모니아의 방출 정도가 또한 증가한다. 원치않는 m-TDA의 이성질체는 상기 내용에서 불순물이 아니다. 암모니아의 증가된 방출을 촉진하는 불순물은 TDA 잔류물, 시클로지방족 아민 및 중금속이다. 중금속, 특히 니켈은 암모니아의 다량 방출에 크게 기여하고 (실시예 1) m-TDA의 기화 동안 증발기의 저부에 축적된다.
- [0047] 놀랍게도, 암모니아의 방출을 촉진하는 불순물을 m-TDA로부터 제거하는 것만으로는, 기상 포스겐화 방법에서 상당한 침착물을 야기하기에 여전히 충분한 양의 암모니아가 기술적으로 순수한 m-TDA의 열에의 상응하는 노출 동안 기술적으로 순수한 m-TDA로부터 형성될 수 있기 때문에, 본 발명의 목적을 달성하기에 적절한 수단이 아니라는 것이 밝혀졌다. 상기 관찰은 소정량의 잔류물이 열에의 노출 동안 다시 형성된다는 사실에 의해 설명된다 (실시예 2).
- [0048] 놀랍게도, 선행 기술로부터 도출될 수 없었던 수단들의 조합에 의해 암모니아의 방출을 공업적으로 유리한 정도로 감소시킬 수 있고 m-TDA의 기상 포스겐화의 작업 시간을 상당히 증가시킬 수 있으며, 이와 동시에 사용되는 기화 시스템의 운전 수명을 개선할 수 있었다.
- [0049] 제1 수단은 기화에서 가능한 최저 함량의 암모니아, TDA 잔류물, 시클로지방족 아민 및 중금속을 함유하는 m-TDA의 사용이다. 제2 및 제3 수단과의 조합으로 상기 수단은 기화를 위한 가열 동안 기술적으로 순수한 m-TDA로부터 불순물 및 암모니아의 형성을 최소화한다. 제2 수단은 증발기내에 존재하는 액체의 양 V [kg]와 증발기에서 배출되는 기체 스트림 M [kg/h] 사이의 비율이 2 h 미만이 되도록하는 조건하에서 m-TDA 기화를 수행하는 것이다.
- $$\frac{V}{M} < 2h$$
- [0050]
- [0051] 여기서,
- [0052] V = m-TDA 증발기내 액체의 양 [단위: 질량]이고 (액체의 양 V 는 증발기내에 존재하는 액체의 양 [kg]을 포함하고, 이는 예를 들어 펌핑된 순환계 또는 순환 증발기의 경우에는 또한 펌핑된 순환계 또는 순환계 내 액체의 양도 포함함);
- [0053] M = 증발기에서 배출되는 기체 스트림 M [단위: 질량/시간]이다.
- [0054] 본 발명의 방법에 유용한 제3 수단은 증발기에 공급되는 m-TDA가 완전하게 기화되지 않으며, 적어도 0.1 중량%의 함량은 항상 증발기로부터 흘러보내고, 상기 남아있는 함량은 m-TDA와 포스겐의 반응을 위한 반응기로 도입되지 않는 것이다.
- [0055] 따라서 본 발명은, 메타-톨루엔디아민 및 포스겐이 기체 형태로 반응기에 별도로 공급되는, 메타-톨루엔디아민과 포스겐의 기상 반응에 의한 메타-톨루엔-디이소시아네이트의 제조 방법을 제공한다.
- [0056] 본 발명의 포스겐화 방법에 사용되는 기상 메타-톨루엔디아민은 하나 이상의 증발기에서 기화에 의해 생성된다. 증발기에 공급되는 액체 메타-톨루엔디아민은, 메타-톨루엔디아민의 중량을 기준으로 0.5 중량% 미만, 바람직하게는 0.01 중량% 내지 0.1 중량%의 톨루엔디아민 잔류물, 및 메타-톨루엔디아민의 중량을 기준으로 총 0.2 중량% 미만의 암모니아 및 시클로지방족 아민을 함유한다. 증발기로 공급되는 액체 메타-톨루엔디아민은, 메타-톨루엔디아민의 중량을 기준으로 20 ppm 미만, 바람직하게는 0.05 ppm 내지 10 ppm의 중금속을 함유한다. 증발기내에 존재하는 액체의 양 V [kg]와 증발기에서 배출되는 기체 스트림 M [kg/h] 사이의 비율은 바람직하게는 2 h 미만이다. 증발기로 공급되는 메타-톨루엔디아민은 부분적으로 기화되고, 메타-톨루엔디아민의 중량을 기준으로 적어도 0.1 중량%의 메타-톨루엔디아민의 함량은 기화되지 않는다. 메타-톨루엔디아민의 기화되지 않는 함량은 반응기로 공급되지 않는다.
- [0057] 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 기화기로 공급되는 메타-톨루엔디아민은
- [0058] a1) 메타-톨루엔디아민의 중량을 기준으로 50 ppm 미만, 바람직하게는 0.1 내지 20 ppm의 암모니아 및

- [0059] a2) 메타-톨루엔디아민의 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만, 바람직하게는 0.01 내지 0.05 중량%의 시클로지방족 아민
- [0060] 을 함유한다.
- [0061] ppm으로 나타낸 데이터는 중량과 관련이 있고, 즉 1,000 ppm은 0.1 중량%에 상응한다. 증발기에 공급되는 m-TDA 중 중금속, 암모니아, 시클로지방족 아민 및 TDA 잔류물의 함량에 대해 주어진 제한 값은 m-TDA의 증발기로의 유입 지점에 적용된다. 실제로, 얻어진 임의의 샘플은 분석을 위해 가능한 한 신속하게, 즉 가능한 한 60분 이내에 준비되어야 한다.
- [0062] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 사용되는 톨루엔디아민은 상응하는 디니트로톨루엔의 촉매적 수소화에 의해 수득된다. 상기 수소화는 용매, 예컨대 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올을 사용하여, 또한 상기 용매를 사용하지 않고 수행될 수 있다. 수소화는 반응 혼합물 중에 분산된 촉매를 사용하여 수행될 수 있고, 이는 이어서 침전 또는 여과에 의해 분리제거되고 임의로는 공정으로 다시 공급된다. 도핑된 또는 도핑되지 않은 레이니 니켈 촉매, 또는 예를 들어 이리듐, 코발트, 구리, 팔라듐 또는 백금을 함유하는 금속 촉매가 촉매로서 사용될 수 있다. 톨루엔디아민 (TDA)를 생성하기 위한 디니트로톨루엔 (DNT)의 공업적인 수소화에서, 조 TDA 혼합물이, 물 이외에 92 내지 96 중량%의 m-TDA 이성질체 (2,4- 및 2,6-TDA), 1 중량% 미만의 p-TDA 이성질체 (2,5-TDA), 3 내지 5 중량%의 저비점 물질 및 0.2 내지 2 중량%의 고비점 물질로 본질적으로 구성된 다수의 유기 화합물을 함유하는 생성물 (각 경우의 상기 백분율의 합은 100 중량%임)로서 수득된다. 고비점 물질의 군은 또한 2개의 TDA 이성질체의 산화적 커플링에 의해 형성되고 일반적으로 TDA 잔류물이라고 지칭되는 종종 착색된 화학종인 올리고머를 함유한다. 본 발명의 내용에서 잔류물이라는 용어의 정의는 앞서 기재하였다.
- [0063] 수소화에서 수득된 조 TDA 혼합물은 추가의 사용을 위해 정제된다. 정제 방법은 바람직하게는 증류에 의해 수행되고, 반응의 물 및 저비점 물질, 예컨대 암모니아, 헥사히드로-톨루이딘, 헥사히드로-톨루엔디아민 및 임의적 용매는 부분적으로 또는 완전하게 제거된다. 물, 저비점 물질 및, 임의로 또한 용매의 분리는 하나 이상의 단계에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 증류에 의한 하나 이상의 o-TDA 이성질체의 제거는 이후에 수행된다. 증류에 의한 o-TDA의 이러한 분리는 하나 이상의 단계에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 상기 증류 후에, m-TDA의 추가 농축이, 남아있는 m-TDA로부터 고비점 물질을 분리하고 상기 방식으로 기술적 관점에서 잔류물이 없는 m-TDA 생성물 스트림을 수득함으로써 수행된다.
- [0064] 바람직한 실시양태에서, 상기 기재한 물, 저비점 물질 및 임의적 용매의 상당한 제거 후에, m-TDA는 격벽 컬럼에서 저비점 물질 및 고비점 물질을 분리함으로써 본 발명의 내용에서 기술적으로 순수한 m-TDA를 생성하기 위해 처리된다. 본 발명의 내용에서 기술적으로 순수한 m-TDA는, m-TDA의 중량을 기준으로 0.5 중량% 미만의 톨루엔 디아민 잔류물 및 m-TDA의 중량을 기준으로 총 0.2 중량% 미만의 암모니아 및 시클로지방족 아민을 함유하고 20 ppm 미만의 중금속을 함유하는 임의의 m-TDA이다. 정제는 가장 바람직하게는, 격벽이 컬럼의 세로 방향으로 배열되어 상부 공동 컬럼 영역, 임의로 존재하는 하부 공동 컬럼 영역, 정류부 및 스트리핑부를 갖는 공급부, 및 정류부 및 스트리핑부를 갖는 제거부를 형성하는, 격벽 컬럼에서 수행된다. 상기 정제 방법은 바람직하게는
- [0065] A) 유출물 스트림을 격벽 컬럼의 공급부에 공급하는 단계,
- [0066] B) 컬럼 헤드상에서 저비점 물질 분획을 스트리핑하는 단계,
- [0067] C) 격벽 컬럼의 제거부에서 측면 취출에 대해 TDA를 스트리핑하는 단계, 및
- [0068] D) 컬럼의 저부를 통해 고비점 물질 분획을 스트리핑하는 단계
- [0069] 를 포함한다.
- [0070] 격벽 컬럼으로의 공급물은 본질적으로 (즉, 바람직하게는 75 중량% 이상, 더 바람직하게는 87 중량% 이상, 가장 바람직하게는 93 중량% 이상) m-TDA를 함유하고 바람직하게는 추가적으로 10 중량% 미만의 o-TDA, 5 중량% 미만의 고비점 물질, 5 중량% 미만의 저비점 물질 및 5 중량% 미만의 물을 함유한다. 앞서 각 경우에 중량%로 나타낸 데이터는 격벽 컬럼에의 공급물의 중량과 관련이 있다. 바람직하게는, 분리는 50 내지 2,000 mbar, 더 바람직하게는 60 내지 500 mbar, 가장 바람직하게는 70 내지 200 mbar의 절대 오버헤드 압력하에 수행된다. 컬럼은 바람직하게는 제거 구역의 스트리핑부에서 5개 이상의 이론 분리 단계를 갖는다. 제거 구역의 스트리핑부의 효율을 위해, 정류부에서 흘러나오는 액체의 일부는 스트리핑부로 도입되어야 한다. 양은 제거부로부터 취출된 m-TDA 중 고비점 물질의 함량이 취출된 m-TDA의 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만하도록 선택된

다.

- [0071] 상기 내용에서, 당업자에게 알려진 임의의 설비 유닛, 예컨대 다공성, 버블 또는 밸브 트레이, 또는 순차적 또는 비-순차적 패키징이 분리 수단으로서 사용될 수 있다. 분리 수단으로 인한 압력 손실은 낮게 유지되어야 한다. 압력 손실은 바람직하게는 150 mbar 미만, 가장 바람직하게는 100 mbar 미만이다. 패키징 및 순차적 패키징의 힘(heap)은 바람직하게는 100 내지 500, 가장 바람직하게는 200 내지 350 m^2/m^3 의 비표면적을 갖는다. 저부 온도는 컬럼에서의 고비점 물질의 함량 및 압력 손실에 의해 결정되고; 컬럼의 작업 조건은 바람직하게는 260℃ 미만, 바람직하게는 240℃ 미만의 저부 온도가 초래되도록 선택된다.
- [0072] 본 발명의 다른 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 내용에서 기술적으로 순수한 m-TDA는, 공동 오버헤드 컬럼이 공급 컬럼, 제거 컬럼 및 임의로는 공동 저부 컬럼과 연결된 컬럼의 배열에서 m-TDA의 정제에 의해 제조된다. 상기 내용에서, 공급 컬럼 및 제거 컬럼으로부터의 증기는 오버헤드 컬럼으로 유도되고, 오버헤드 컬럼에서 배수되는 액체는 공급 컬럼과 제거 컬럼 사이에 분배된다. 임의로 존재하는 저부 컬럼의 증기는 공급 컬럼 및 제거 컬럼으로 유도되고, 공급 컬럼 및 제거 컬럼에서 배수되는 액체는 임의로 존재하는 저부 컬럼으로 유도된다.
- [0073] 본 발명의 다른 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 내용에서 기술적으로 순수한 m-TDA가, 조 TDA는 먼저 저비점 물질 및 o-TDA가 제거되고 상기 방식에서 수득된 저부 생성물은 추가의 컬럼에서 고비점 물질이 제거되는 컬럼의 배열에서 m-TDA의 정제에 의해 제조된다. 컬럼은 바람직하게는 정류부에 5개 이상의 이론 분리 단계를 갖는다. 컬럼으로의 환류는 상부 생성물 중 고비점 물질의 함량이 상부 생성물의 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만 이 되도록 선택되어야 한다. 비록 온화한 기화 조건이 선택된다 하더라도, 잔류물의 형성은 증발기에서 또는 컬럼에서 발생할 수 있고, 이의 결과로서 암모니아가 방출된다. 본 발명의 상기 실시양태에서 m-TDA가 상부 생성물로서 수득되기 때문에, 응축이 수행되는 조건은 바람직하게는 50 ppm 미만의 용해된 암모니아를 포함하는 생성물이 수득되도록 선택되어야 한다. 이는 단지 소량의 암모니아만이 응축 생성물 중에 용해되는 충분히 높은 응축 온도에 의해 가능하게 된다. 대안적으로 또는 추가적으로, 예를 들어 불활성 기체가 상기 증류 단계에 도입될 수 있다. 상기 불활성 기체는 암모니아에 대해 비말동반체로서 작용하고 컬럼의 탈기화 경로를 통해 암모니아를 이동시키는 효과가 있다.
- [0074] 조 TDA 혼합물의 정제는 수득된 m-TDA가 기술적 관점에서 순수 (즉, 각 경우에 m-TDA의 중량을 기준으로, 총 0.5 중량% 미만의 TDA 잔류물, 바람직하게는 0.1 중량% 미만의 TDA 잔류물, 및 총 0.2 중량% 미만의 불순물, 바람직하게는 0.1 중량% 미만의 시클로지방족 아민, 50 ppm 미만의 암모니아 및 10 ppm 미만의 중금속을 함유함)하도록 하는 조건하에서 수행되어야 한다. m-TDA의 저장 또한 본 발명의 방법을 수행하는 경우에 고려되어야 한다. TDA 잔류물은 기술적 관점에서 순수한 m-TDA의 저장 동안 또는 공기와의 접촉에 의해 형성될 수 있다. 따라서 기술적 관점에서 순수한 m-TDA는 통상적으로 소량의 TDA 잔류물을 함유하고, 즉 TDA 잔류물의 함량은 통상적으로 0 중량% 초과, 바람직하게는 0.1 중량% 미만이다.
- [0075] 기상 포스겐화에 사용되는 경우, 상기 언급된 바람직한 실시양태 중 하나에 의해 수득된 메타-톨루엔디아민은 하나 이상의 증발기에서 기화되고 200℃ 내지 600℃, 바람직하게는 200℃ 내지 500℃, 가장 바람직하게는 250℃ 내지 450℃의 온도로 가열되고, 임의로는 불활성 기체, 예컨대 N_2 , He 또는 Ar에 의해 또는 불활성 용매, 예를 들어 할로젠으로 임의로 치환된 방향족 탄화수소, 예컨대 클로로벤젠 또는 오르토-디클로로벤젠의 증기에 의해 희석된 형태로 반응 공간에 공급된다.
- [0076] 본 발명의 방법에서, 상기 언급된 바람직한 실시양태 중 하나에 의해 수득된 증발기에 공급된 스트림은 부분적으로 기화되고, 즉 m-TDA의 중량을 기준으로 바람직하게는 70 중량% 이상 정도, 더 바람직하게는 90 중량% 이상 정도, 가장 바람직하게는 95 중량% 이상 정도가 기화되지만, m-TDA의 중량을 기준으로 적어도 0.1 중량% 정도, 바람직하게는 적어도 0.5 중량% 정도, 가장 바람직하게는 적어도 1.0 중량% 정도는 기화되지 않는다. m-TDA에 의해 도입된 고비점 물질 및 m-TDA를 가열하여 형성된 불순물은 암모니아의 방출을 촉진시키고 상기 기화되지 않은 분량에 축적된다. 기화되지 않은 분량은 증발기로부터 연속적으로 또는 배치방식으로 흘려보내고 기상 반응기로 공급되지 않는다. 바람직하게는, 기화되지 않은 분량은 상기 기재된 증류에 의한 조 TDA의 후처리에 다시 부분적으로 또는 완전하게 공급된다. 또한 바람직한 다른 실시양태에서, 기화되지 않은 분량은 증발기로부터 연속적으로 또는 배치방식으로 방출될 수 있고, 처리 바람직하게는 열에 의해 처리될 수 있다. 또한 바람직한 다른 실시양태에서, 기화되지 않은 분량은 증발기로부터 연속적으로 또는 배치방식으로 방출될 수 있고, 부분적으로, 바람직하게는 10 내지 90%의 정도가 기술적으로 순수한 m-TDA와 함께 직접적으로 증발기로 다시 공급될 수 있다.
- [0077] 임의의 증발기가 원칙적으로 아민 기화를 위한 증발기로서 사용될 수 있다. 튜브 번들 열 교환기, 플레이트 열

교환기 또는 임의로는 펌핑된 순환계를 갖는 강하 막 증발기가 바람직하게 사용될 수 있다. WO 2005/016512 A 또는 DE 10 2005 036870 A1에 기재된 것과 같은 마이크로-열 교환기 또는 마이크로-증발기는 또한 이들이 증발기에 공급된 m-TDA 스트림의 부분적 기화를 위해서만 사용되는 경우에 사용될 수 있다.

[0078] 바람직한 실시양태에서, 메타-톨루엔디아민의 기화는 펌핑된 순환계를 갖는 강하 막 증발기에서 수행된다. m-TDA 비점 초과 온도의 강하 막 증발기에서 기화된 m-TDA는 기상 포스겐화를 위해 반응기로 공급되고, 증발기 공급물 스트림의 기화되지 않은 함량은 반응기로 공급되지 않는다. 증발기 공급물 스트림의 기화되지 않은 함량은 기화된 m-TDA로부터 분리되고, 상기 분리는 하나 이상의 단계에서 단순한 응축에 의해, 유동 비율을 변화시킴으로써 또는 임의로 액적 분리기를 사용하여 수행될 수 있다. 증발기 공급물 스트림의 기화되지 않은 함량은 강하 막 증발기의 펌프 저장소에 수집되고 여기에서 강하 막 증발기로 다시 부분적으로 공급될 수 있고/있거나 TDA 증류 시퀀스로 다시 완전하게 또는 부분적으로 도입되고/되거나 처리를 위해 완전하게 또는 부분적으로 흘려보내 제거될 수 있다. 기화되지 않은 함량이 강하 막 증발기로 다시 부분적으로 공급되고/되거나 TDA 증류 시퀀스로 다시 완전하게 또는 부분적으로 도입되는 경우, 이는 바람직하게는 연속적으로 수행된다. 기화되지 않은 함량이 강하 막 증발기로 다시 부분적으로 공급되고/되거나 처리를 위해 완전하게 또는 부분적으로 흘려보내 제거되는 경우, 이는 연속적으로 또는 불연속적으로, 바람직하게는 불연속적으로 수행될 수 있다. m-TDA 증발기내 액체의 양 V의 감소는 암모니아 및 다른 불순물의 형성의 억제에 유리한 영향을 미친다. 펌핑된 순환계 및 펌프 저장소를 갖는 강하 막 증발기가 사용되는 경우, 액체의 양 V는 강하 막 증발기, 펌핑된 순환계 및 펌프 저장소 내의 액체 양을 포함한다. 모든 상기 실시양태에서, 상기 주어진 정의에 상응하는 증발기의 저부에 유지된 액체의 양 V와 증발기에서 기상으로 전환된 스트림 M 사이의 비율은 2 h 미만이 되도록 조절된다. 이는 본 발명의 내용에서 기술적으로 순수하고 증발기에 공급되는 메타-톨루엔디아민의 스트림이 증발기에서 충분한 적은 양의 암모니아를 방출하는 것을 보장한다.

[0079] m-TDA의 기화 및 과열은 바람직하게는 증기상 TDA 스트림 중에 기화되지 않은 액적을 피하기 위해 여러 단계에서 수행된다. 액적 분리기가 기화 및 과열 시스템들 사이에 도입되고/도입되거나 기화 장치가 또한 액적 분리기로서 기능하는 다단계의 기화 및 과열 단계가 특히 바람직하다. 적합한 액적 분리는, 예를 들어 문헌 ["Droplet Separation", A. Buerkholz, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim - New York - Basel - Cambridge, 1989]에 기재되어 있다. 낮은 압력 손실을 초래하는 액적 분리기가 특히 바람직하다. 가장 바람직하게는, 기화된 아민은 액적 분리기로도 기능을 하는 하나 이상의 후-가열기를 통해 바람직한 사용 온도가 된다. 분리기의 지속적인 공동화를 보장하기 위해 상기 후-가열기가 액체 배출구를 갖는 것이 바람직하다.

[0080] 유동의 방향으로 마지막 과열기에서 배출된 후에, 그의 의도된 온도로 예열된 증기상 아민은 바람직하게는 0.01 내지 60초, 더 바람직하게는 0.01 내지 30초, 가장 바람직하게는 0.01 내지 15초의 평균 체류 시간으로 반응기 또는 반응을 위한 혼합 장치로 공급된다. 액적의 재형성의 위험은 기술적 수단, 예를 들어 복사에 의한 손실을 피하기 위한 적절한 단열을 통해 해소된다. 반응기 작동 시간은 반응기로의 유입 전에 본질적으로 액적을 함유하지 않는 증기상 출발 아민 유동의 형성에 의해 상당히 증가된다. 본질적으로 액적을 함유하지 않는 증기상 출발 아민 스트림은 증기상 아민이 기화되지 않은 아민의 액적을 본질적으로 함유하지 않는다는 것을 의미하고, 즉 아민의 총 중량을 기준으로 최대 0.5 중량%의 아민, 가장 바람직하게는 최대 0.05 중량%의 아민이 기화되지 않은 액적의 형태로 존재하고 아민의 나머지 비율은 증기 형태로 존재한다. 가장 바람직하게는, 증기상 아민은 기화되지 않은 아민의 액적을 함유하지 않는다. 본 발명의 내용에서, 아민의 증기상 스트림에 임의로 존재하는 기화되지 않은 아민의 액적은 기화되지 않고 반응기로 공급되지 않는 적어도 0.1 중량%의 m-TDA의 부분으로서 간주되어서는 안된다. 아민의 증기상 스트림 중 임의의 비말동반된 아민 액적과 관계 없이, 메타-톨루엔디아민의 중량을 기준으로 적어도 0.1 중량%의 메타-톨루엔디아민의 함량은 본 발명의 방법에서 기화되지 않고 포스겐이 수행되는 반응기로 공급되지 않는다.

[0081] 분리된 액체의 양은 임의로는 증발기로부터의 기화되지 않은 TDA와 합쳐진다.

[0082] m-TDA의 증기상 스트림의 생성을 위한 증발기 및/또는 과열기 및 기상 반응기로의 파이프라인은 임의의 바람직한 금속 재료, 예를 들어 강철, 고급 강철, 티타늄, 하스텔로이(Hastelloy), 인코넬(Inconel) 또는 다른 금속 합금으로부터 제조될 수 있다. 낮은 니켈 함량을 갖는 금속 재료가 바람직하게 사용된다.

[0083] 불활성 기체에 의해 또는 불활성 용매의 증기에 의해 임의로 희석된, 기화된 m-TDA의 스트림은 200℃ 내지 600℃의 온도로 가열되고, 불활성 기체에 의해 또는 불활성 용매의 증기에 의해 임의로 희석되고, 아민의 스트림과는 별도로 200℃ 내지 600℃의 온도로 가열된 포스겐의 스트림과 0.5 내지 15초의 평균 체류 시간내에 난류를 유지하면서 일정하거나 변화하는 단면을 갖는 튜브 반응기에서 연속적으로 반응한다. 반응 공간에서 배출되는

기체 혼합물은 하나 이상의 불활성 용매 및/또는 불활성 용매 및 디이소시아네이트의 하나 이상의 혼합물을 지나가고, 상기 용매 또는 상기 혼합물은 디아민에 상응하는 염화 카르바산의 분해 온도 초과 온도에서 유지된다. 불활성 용매 중에 용해된 디이소시아네이트는 증류에 의해 후처리된다.

[0084] 본 발명의 다른 바람직한 변형에서, m-TDA의 기화되지 않은 스트림은 완전하게 또는 부분적으로 흘려보내 처리를 위해 제거되거나, 또는 완전하게 또는 부분적으로 흘려보내 TDA 증류 시퀀스로 도입된다. 흘려보낸 후 및 처리 또는 TDA 증류 시퀀스로의 공급 전에, 상기 기화되지 않은 스트림이 증발기내 TDA의 비점 미만의 온도로, 바람직하게는 260℃ 미만의 온도로, 가장 바람직하게는 200℃ 미만의 온도로 냉각되는 것이 바람직하다. 그러나, 상기 절차에서 온도는 100℃ 미만으로, 가장 바람직하게는 130℃ 미만으로 떨어지서는 안된다. 냉각은 임의의 알려진 열 교환기, 예컨대 튜브 번들 열 교환기 또는 플레이트 열 교환기에서 일어날 수 있다. 물, 응축물, 2차 냉각제 순환물, 공기 및/또는 가열되어야 하는 다른 스트림이 냉각제로서 사용될 수 있다. 냉각은 바람직하게는 가열되어야 하는 재료의 스트림, 가장 바람직하게는 TDA의 스트림에 의해 수행된다.

[0085] 본 발명의 방법의 다른 실시양태에서, 기화 동안 낮은 암모니아의 방출을 특징으로 하는 m-TDA는 저비점 물질 및 o-TDA가 제거되었지만 여전히 고비점 물질을 함유할 수 있는 m-TDA의 비교적 긴 체류 시간 동안 고온에서의 열 처리에 의해 수득된다. 상기 열 처리에 사용되는 온도는 바람직하게는 100 내지 350℃, 더 바람직하게는 130 내지 330℃, 가장 바람직하게는 200 내지 320℃이고, 상기 온도에서의 체류 시간은 15분보다 길고, 더 바람직하게는 20분 내지 10일, 가장 바람직하게는 30분 내지 4시간이다. 상기 열 처리는, 암모니아의 형성을 초래하는 반응이 감지가 가능한 정도로 진행되고 이로써 형성된 암모니아가 분리제거될 수 있기 때문에 유리하다. 암모니아가 분리제거된 후에 수득된 m-TDA는 후속 기화 동안 암모니아 분리에 대한 낮은 경향성을 가질 것이다.

[0086] 본 발명은 또한 메타-톨루엔디아민 및 포스겐이 서로 별도로 기체 형태로 반응기로 공급되는, 메타-톨루엔디아민과 포스겐의 기상 반응에 의한 메타-톨루엔디아미노시아네이트의 제조 방법에 관한 것이다. 기상 메타-톨루엔디아민은

[0087] a) 메타-톨루엔디아민의 중량을 기준으로 총 0.2 중량% 미만의 암모니아 및 시클로지방족 아민을 함유하고,

[0088] b) 20 ppm 미만의 중금속을 함유하며,

[0089] c) 적어도 15분 동안 100℃ 이상에서 열 처리되어 형성된 암모니아가 제거되는,

[0090] 액체 메타-톨루엔디아민의 하나 이상의 증발기에서의 기화에 의해 생성된다.

[0091] 본 발명의 방법의 상기 실시양태는 또한 증발기로 공급되는 메타-톨루엔디아민이 암모니아, 시클로지방족 아민 및 중금속에 대해 상기 명시된 순도를 갖도록 요구한다. 그러나, m-TDA의 순도는 충분하지 않으므로 하나 이상의 추가 수단과 조합되어야 한다. 본 발명의 상기 실시양태에서, 상기 추가 수단은 기화 전 메타-톨루엔디아민의 열 처리이다. 열 처리 동안, 0.5 중량% 초과 잔류물 함량이 허용될 수 있다. 상기 열 처리 후에, 증발기에 존재하는 액체의 양 V [kg]와 증발기에서 배출되는 기체 스트림 M [kg/h] 사이의 비율의 2 h 미만의 값으로의 정밀한 조절은 더 이상 절대적으로 필요하지 않다.

[0092] 실시예

[0093] TDA 이성질체 혼합물의 조성 및 시클로지방족 아민의 함량은 통상적으로 당업자에게 알려진 기체 크로마토그래피 방법을 사용하여 측정된다. 윌레부르드세 등의 방법 (문헌 [Willeboordse, F.; Quick, Q.; Bishop, E.T. "Direct gas chromatographic analysis of isomeric diaminotoluenes" Analytical Chemistry 1968, 40 (10), 1455-1458])이 적합하다.

[0094] TDA 잔류물의 함량은 통상적으로 잔류물 증류에 의해 측정되고, 샘플 중 TDA 잔류물의 중량 함량은 TDA 이성질체, 시클로지방족 아민 및 임의로는 추가 저비점 물질을 증류 제거한 전과 후에 칭량함으로써 측정된다.

[0095] 중금속의 함량은 당업자에게 알려진 방법에 의해 원자 흡착 분광법에 의해 측정될 수 있다.

[0096] 물리적으로 용해된 암모니아의 함량은 증발기의 공급물 스트림으로부터 또는 증발기에서 배출되는 기체 스트림 중 부분 스트림의 완전한 응축에 의해 수득될 수 있는 것과 같은 액체 m-TDA 샘플로부터 측정된다. 샘플은 140℃에서 1시간 동안 고급 강철 오토클레이브에서 질소의 스트림으로 퍼징되고 물리적으로 용해된 암모니아는 상기 방식으로 m-TDA로부터 방출된다. 질소의 스트림은 비발동반된 TDA가 오토클레이브 외부에서 제거되고 암모니아는 기체 세척 병 내 과량의 묽은 황산 중에 중화된다. 황산의 소비량 및 이에 따라 물리적으로 용해된 암모니아의 양은 0.1 N 수산화나트륨 용액을 갖는 황산 함량의 역적정에 의해 측정된다.

- [0097] 실시예 1 (비교예)
- [0098] 니켈 염으로 토폭(topped)된 m-TDA의 사용
- [0099] 중금속 이온이 암모니아의 방출에 미치는 영향을 설명하기 위해, 잔류물이 제거되지 않았고 니켈(II) 염의 형태로 니켈 0.12 g을 첨가하여, 니켈 이온 농도 200 ppm이 되도록 한 m-TDA 603 g을 실시예 1에서 사용하였다. 상기 m-TDA는 1.13 중량%의 잔류물 함량을 가졌고, 시클로지방족 아민의 함량은 0.12 중량%이었고 물리적으로 용해된 암모니아의 함량은 25 ppm이었다. 니켈 이온이 첨가된 상기 m-TDA를 320℃의 온도에 5시간 동안 노출시키면, 상기 시간 내에 m-TDA 1 kg 당 8,155 mg의 매우 높은 암모니아 방출을 나타내었다.
- [0100] 실시예 2 (비교예)
- [0101] 기술적 관점에서 순수한 m-TDA의 열 처리 동안의 잔류물 형성
- [0102] 미리 증류되고 상기 방식으로 중금속, TDA 잔류물 및 시클로지방족 아민이 제거된 m-TDA 599 g을 실시예 2에서 사용하였다. 기술적 관점에서, 상기 샘플은 중금속이 제거되었고 (< 10 ppm) 잔류물을 함유하지 않았고 (< 0.05 중량%의 TDA 잔류물), 시클로지방족 아민의 함량을 0.02 중량%로 감소시킬 수 있었다. 물리적으로 용해된 암모니아의 함량은 31 ppm이었다. 상기 샘플을 320℃의 온도에 5시간 동안 노출시키면, 상기 시간 동안 물리적으로 용해된 암모니아의 방출을 초과하는, m-TDA 1 kg 당 89 mg의 암모니아 방출이 나타났다. 열 처리 후에, 잔류물 함량을 다시 측정하였다. 1.01 중량%로의 증가가 측정되었다.
- [0103] 실시예 3 (비교예)
- [0104] 1.2 중량%의 TDA 잔류물, 50 ppm의 NH₃, 500 ppm의 시클로지방족 아민 및 3 ppm의 중금속을 함유하고, 나머지는 본질적으로 m-TDA인 혼합물 3,140 kg/h를 포함하는 스트림을 증발기에 공급하였고, 여기에서 2,400 kg/h의 혼합물이 기화되었고 기상 포스겐화에 공급되었다. 공급된 스트림 중 739 kg/h (즉, 23.5 중량%)를 흘려보내어 다른 용도에 공급하였다. 증발기는 펌프 저장소 및 순환 펌프를 갖는 강하 막 증발기로서 디자인하였고 320℃에서 1.2 bar 하에 작동시켰다. 펌프 저장소는 증발기의 저부에 해당한다. 펌프 저장소내 작업 부피는 1.2 m³이었고, 이는 증발기에 보유된 대략 1,020 kg의 액체 양에 상응하였다. 증발기의 저부에 보유된 액체의 양 대 기화된 스트림의 비율은 0.4 h이었다. 기상 포스겐화에 공급되는 스트림 중 암모니아 함량은 대략 90 ppm이었고 신속한 차단이 관찰되었다.
- [0105] 실시예 4 (비교예)
- [0106] 기술적 관점에서 잔류물 및 중금속이 제거되었고 1,000 ppm의 시클로지방족 아민 및 12 ppm의 암모니아를 함유하고, 나머지는 본질적으로 m-TDA인 혼합물 2,402 kg/h로 구성된 스트림을 실시예 3으로부터의 배열에 공급하였다. 대략 2,400 kg/h가 기화되었고 대략 2 kg/h (즉, 공급된 스트림의 0.08 중량%)를 흘려보내어 다른 용도에 공급하였다. 펌프 저장소내 작업 부피는 1.2 m³이었고, 이는 증발기에 보유된 대략 1,020 kg의 액체 양에 상응하였다. 증발기의 저부에 보유된 액체의 양 대 기화된 스트림의 비율은 0.4 h이었다. 기상 포스겐화에 공급되는 스트림 중 암모니아 함량은 대략 76 ppm이었고 현저한 차단이 관찰되었다.
- [0107] 실시예 5 (비교예)
- [0108] 기술적 관점에서 잔류물 및 중금속이 제거되었고 1,000 ppm의 시클로지방족 아민 및 12 ppm의 암모니아를 함유하고, 나머지는 본질적으로 m-TDA인 혼합물 2,450 kg/h로 구성된 스트림을 실시예 3으로부터의 배열에 공급하였다. 대략 2,400 kg/h가 기화되었고 대략 50 kg/h (즉, 공급된 스트림의 2.0 중량%)를 흘려보내어 다른 용도에 공급하였다. 펌프 저장소내 작업 부피는 6 m³이었고, 이는 증발기에 보유된 대략 5,100 kg의 액체 양에 상응하였다. 증발기의 저부에 보유된 액체의 양 대 기화된 스트림의 비율은 2.1 h이었다. 기상 포스겐화에 공급되는 스트림 중 암모니아 함량은 대략 137 ppm이었고 신속한 차단이 관찰되었다.
- [0109] 실시예 6
- [0110] 기술적 관점에서 중금속이 제거되었고 200 ppm의 시클로지방족 아민, 14 ppm의 암모니아 및 0.1 중량%의 잔류물을 함유하고, 나머지는 본질적으로 m-TDA인 혼합물 2,424 kg/h로 구성된 스트림을 실시예 3으로부터의 배열에 공급하였다. 대략 2,400 kg/h가 기화되었고 대략 24 kg/h (즉, 공급된 스트림의 1.0 중량%)를 흘려보내어 다른 용도에 공급하였다. 펌프 저장소내 작업 부피는 1.2 m³이었다. 증발기의 저부에 보유된 액체의 양 대 기화된 스트림의 비율은 0.4 h이었다. 기상 포스겐화에 공급되는 스트림 중 암모니아 함량은 대략 30 ppm이었고 실시예 3 내지 5와 비교하여 차단에 대한 더 낮은 경향성 및 증가된 작업 시간이 관찰되었다.

[0111] 비록 본 발명이 예시의 목적으로 앞서 상세히 설명되었다 하더라도, 그러한 상세한 설명은 오로지 그러한 예시의 목적을 위한 것일 뿐이며, 청구범위에 의해 한정될 수 있는 경우를 제외하고는 본 발명의 취지 및 범위에서 벗어남이 없이 당업자가 변형을 행할 수 있는 것으로 이해되어야 한다.