



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2006127641/04, 01.08.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.08.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
02.08.2005 DE 102005036870.0

(43) Дата публикации заявки: 10.02.2008 Бюл. № 4

(45) Опубликовано: 20.01.2012 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 20030114705 A1, 19.01.2003.

M.FICHTNER et al. Microstructure Devices for
Applications in Thermal and Chemical Process
Engineering, PROC. INTERN. CONF., BANFF,
15-20 oct., 2000, 41-53. US 20050022940 A1,
03.02.2005. WO 01/65194 A1, 07.09.2001. EP
1486749 A2, 15.12.2004. RU 2202537 C2,
20.04.2003.

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные
поверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры", пат.пов. В.П.Квашнину, рег.№ 4

(72) Автор(ы):

**ЗАНДЕРС Йозеф (DE),
БРЮММЕР Ханно (DE),
ЛАУЕ Йорг (DE),
ЗОЙКА Бернд (DE),
АЙХМАНН Маркус (DE),
ХАВЕРКАМП Верена (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

**Байер Материаль Сайенс
Акциенгезельшафт (DE)**

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ (ЦИКЛО)АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ
ДИИЗОЦИАНАТОВ ФОСГЕНИРОВАНИЕМ (ЦИКЛО)АЛИФАТИЧЕСКИХ И
АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения (цикло)алифатических и ароматических диизоцианатов фосгенированием (цикло)алифатических и ароматических диаминов в газовой фазе. В соответствии с предлагаемым способом для нагревания жидких аминов, их испарения и/или перегрева образующихся паров используют один или несколько теплообменников с удельной поверхностью теплообмена со стороны пропускания аминов, составляющей по меньшей мере от $1 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{м}^3$ до $1 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{м}^3$,

причем теплообменники снабжены каналами для пропускания потока аминов, гидравлический диаметр которых составляет от 1000 до 10000 мкм. Способ позволяет сократить время пребывания исходных диаминов в системе, уменьшить воздействие на них температурных нагрузок и, как следствие, снизить их деструкцию, благодаря чему целевые продукты получают с более высоким выходом и качеством, а срок эксплуатации технологического оборудования увеличивается. 7 з. п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07C 263/10 (2006.01)*C07C 265/14* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2006127641/04, 01.08.2006**(24) Effective date for property rights:
01.08.2006

Priority:

(30) Priority:
02.08.2005 DE 102005036870.0(43) Application published: **10.02.2008 Bull. 4**(45) Date of publication: **20.01.2012 Bull. 2**

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", pat.pov.
V.P.Kvashninu, reg.№ 4**

(72) Inventor(s):

**ZANDERS Jozef (DE),
BRJuMMER Khanno (DE),
LAUE Jorg (DE),
ZOJKA Bernd (DE),
AJKhMANN Markus (DE),
KhAVERKAMP Verena (DE)**

(73) Proprietor(s):

Bajer Matirial'Sajens Aktsiengezel'shaft (DE)**(54) METHOD OF PRODUCING (CYCLO)ALIPHATIC AND AROMATIC DIISOCYANATES VIA PHOSGENATION OF (CYCLO)ALIPHATIC AND AROMATIC DIAMINES IN GAS PHASE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: according to the disclosed method, in order to heat liquid amines, evaporation thereof and/or superheating the formed vapours one or more heat exchangers are used, said heat exchangers having specific heat-exchange surface area on the side where the amines pass through at least ranging from $1 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$ to $1 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$,

where the heat exchangers are fitted with channels for passing streams of amines, the hydraulic diameter of which ranges from 1000 to 10000 mcm.

EFFECT: method enables to cut the dwelling time of initial diamines in the system, reduce the effect of temperature loads and reduce their decomposition, owing to which the desired products are obtained with higher output and quality, and the service life of the equipment is prolonged.

8 cl, 3 ex

Объектом настоящего изобретения является способ получения изоцианатов фосгенированием аминов в газовой фазе, причем для испарения аминов используют теплообменники особого типа.

В заявке на европейский патент EP-A 0289840 описывается способ получения (цикло)алифатических диизоцианатов фосгенированием соответствующих пареообразных (цикло)алифатических диаминов при температуре от 200 до 600°C. Фосген подают в стехиометрическом избытке. Перегретые потоки пареообразного (цикло)алифатического диамина, соответственно смеси (цикло)алифатического диамина с инертным газом, с одной стороны, и фосгена, с другой стороны, непрерывно подают в цилиндрический реакционный объем, в котором указанные потоки смешиваются и вступают во взаимодействие. Экзотермическую реакцию фосгенирования осуществляют при поддержании турбулентного течения.

В европейских заявках на патент EP-A 928785, EP-A 1319655, EP-A 1555258, EP-A 1275639, EP-A 1275640, EP-A 1403248 и EP-A 1526129 описаны особые варианты осуществления подобной технологии, однако указанные публикации относятся к реактору как таковому и осуществлению реакции без детального рассмотрения устройства используемых для подготовки эдуктов испарителей.

Для нагревания и испарения эдуктов (аминов и фосгена) принято использовать кожухотрубчатые теплообменники, пластинчатые теплообменники и испарители с падающей пленкой предпочтительно с осуществляемой путем перекачивания циркуляцией потоков. Для перегрева газообразных аминов используют электрические нагреватели или нагреватели, функционирующие с использованием масляных теплоносителей. Однако подобные аппараты обладают недостатком, состоящим в том, что при их эксплуатации образуются относительно толстые пленки, которые оказывают неблагоприятное воздействие на амины и теплопередачу и вызывают необходимость увеличения времени пребывания аминов в нагревателе. Вследствие этого прежде всего при испарении и перегреве алифатических аминов происходит их частичная деструкция, сопровождаемая отщеплением аммиака. Это приводит не только к снижению выхода целевых продуктов, но и к происходящему при последующем фосгенировании образованию отложений хлорида аммония в трубопроводах и реакторе. В свою очередь, это требует относительно частой очистки технологического оборудования, приводящей к производственным потерям.

Так называемые микротеплообменники или микроиспарители описаны в международной заявке WO 2005/016512 лишь в связи с извлечением соединений из смесей жидкостей, осуществляемым путем отгонки. Однако подобное оборудование не рассматривалось с точки зрения возможности его использования в технической сфере производства изоцианатов газофазным фосгенированием аминов или его возможных преимуществ.

Учитывая вышеизложенное, в основу настоящего изобретения была положена задача предложить способ получения изоцианатов фосгенированием аминов в газовой фазе, в соответствии с которым отсутствуют указанные выше недостатки общепринятых теплообменников, соответственно испарителей.

Согласно изобретению указанная задача решается благодаря использованию миллитеплообменников или микротеплообменников для нагревания жидких аминов, их испарения и перегрева образующихся паров.

Таким образом, объектом настоящего изобретения является способ получения изоцианатов фосгенированием аминов в газовой фазе, в соответствии с которым для нагревания жидких аминов, их испарения и/или перегрева образующихся паров

используют один или несколько теплообменников с удельной поверхностью теплообмена со стороны пропускания аминов, составляющей по меньшей мере $1000 \text{ м}^2/\text{м}^3$, причем теплообменники снабжены каналами для пропускания потока аминов, гидравлический диаметр которых составляет от 5 до 10000 мкм.

Подобные теплообменники, соответственно испарители, которые в зависимости от диаметра каналов называют также миллитеплообменниками или миллииспарителями (при диаметре каналов для пропускания потока 1000 мкм), соответственно микротеплообменниками или микроиспарителями (при диаметре каналов для пропускания потока <1000 мкм), являются известными аппаратами.

Используемые согласно изобретению испарители, соответственно теплообменники подобного типа при одинаковой с традиционными теплообменниками производительности обладают незначительным объемом, благодаря чему существенно сокращается время пребывания в них аминов, а следовательно, и действующая на амины тепловая нагрузка. В типичных случаях испарение аминов в подобных аппаратах происходит в 10-100 раз быстрее, чем в традиционных системах, соответственно в 10-100 раз сокращается время пребывания.

В качестве используемых для фосгенирования аминов в принципе пригодны любые известные специалистам соединения с первичными аминогруппами. Однако предпочтительными являются соединения, содержащие по меньшей мере две, предпочтительно две или три аминогруппы, которые могут быть соединены с алифатическими, циклоалифатическими или ароматическими остатками.

Пригодными аминами являются, например, чистые изомеры диаминобензола, диаминотолуола, диаминодиметилбензола, диаминонафталина, а также диаминодифенилметана, или смеси этих изомеров, причем предпочтительными являются смеси 2,4-толуилендиамина с 2,6-толуилендиамином в соотношении 80/20 и 65/35 или чистый 2,4-толуилендиамин.

Пригодными алифатическими, соответственно циклоалифатическими аминами являются 1,4-диаминобутан, 1,6-диаминогексан, 1,11-диаминоундекан, 1-амино-3,5,5-триметил-5-аминометилциклогексан, 4,4'-диамино-дициклогексилметан, 4,4'-диаминодициклогексилпропан-2,2 или 1,8-диамино-4-(аминометил)октан (триаминононан).

Однако особенно предпочтительными являются диамины и/или триамины указанного выше типа, аминогруппы которых соединены только с алифатическими или циклоалифатическими остатками, такие как 1-амино-3,5,5-триметил-5-аминометилциклогексан (изофорондиамин), гексаметилендиамин, бис(п-аминоциклогексил)метан, (продукт РАСМ 20) или 1,8-диамино-4-(аминометил)октан (триаминононан).

Основной принцип газофазного фосгенирования подробно рассмотрен в указанных выше европейских заявках.

При этом подлежащие фосгенированию жидкие амины, равно как и фосген, сначала соответственно по отдельности испаряют, при необходимости разбавляют инертным газом или парами инертного растворителя, при необходимости, подвергают перегреву и затем для осуществления взаимодействия непрерывно подают в обычно нагретый до температуры от 200 до 600°C чаще всего цилиндрический реакционный объем, не содержащий подвижных деталей, при поддержании турбулентного течения. В этом случае непрерывно выходящую из реакционного объема газовую смесь охлаждают предпочтительно посредством инертного жидкого растворителя, температуру которого поддерживают выше температуры деструкции

соответствующего амину хлорида карбаминовой кислоты, получая раствор соответствующего изоцианата в этом растворителе, и растворенный в инертном растворителе изоцианат выделяют, например, путем перегонки.

В соответствии с настоящим изобретением пригодными миллитеплообменниками или микротеплообменниками являются, например, микротеплообменники и миллитеплообменники с многоуровневым расположением каналов. В случае использования подобных теплообменников для испарения речь идет о соответствующих микроиспарителях и миллииспарителях с многоуровневым расположением каналов. Подобные теплообменники в типичных случаях обладают слоевой конструкцией, причем отдельные слои образованы тонкими металлическими пластинами, в каждой из которых имеется множество параллельных каналов, предназначенных для пропускания потоков. Пластины располагаются, например, крестообразно относительно друг друга, поэтому каналы той или иной пластины перпендикулярны каналам другой пластины, расположенной ниже и/или выше первой. В связи с подобной конструкцией теплоноситель и смесь веществ проходят через теплообменник, соответственно испаритель, в соответствии с принципом перекрестного тока, то есть через каждый второй слой протекает нагревающий агент, соответственно смесь веществ.

Толщина пластин составляет, например, от 100 до 1000 мкм. Типичная длина каждого из индивидуальных каналов составляет от 0,5 до 400 см, предпочтительно от 1 до 150 см.

Подобные теплообменники с многоуровневым расположением каналов пригодны для осуществления предлагаемого в изобретении способа как в качестве миллитеплообменников, так и в качестве микротеплообменников.

Независимо от геометрических параметров каналов микротеплообменников или миллитеплообменников, соответственно микроиспарителей или миллииспарителей, согласно настоящему изобретению в качестве основного параметра каналов используют гидравлический диаметр (D). Гидравлическим диаметром канала является площадь его поперечного сечения (F), умноженная на четыре и деленная на длину окружности (U) поперечного сечения канала:

$$D=4F/U$$

Подобные микротеплообменники с многоуровневым расположением каналов предложены, например, научно-исследовательским центром Карлсруэ и описаны, в частности, в публикации K.Schubert, J.Brandner, M.Fichtner, G.Linder, U.Schygulla, A.Wenka, Microstructure devices for applications in thermal and chemical process engineering, Heat and Transport Phenomena in Microsystems: Proc. Of the Internat. Conf., Banff, 15-20 октября 2000.

В соответствии с предлагаемым в настоящем изобретении способом вместо рассмотренных выше теплообменников, соответственно испарителей, с многоуровневым расположением каналов могут использоваться также специальные трубчатые теплообменники, соответственно трубчатые испарители, которые удовлетворяют сформулированным выше критериям, а именно поверхности теплообмена, отнесенной к объему каналов, и гидравлическому диаметру каналов, предназначенных для пропускания потока аминов. В связи с этим подобные теплообменники называют канальными трубчатыми теплообменниками.

Подобные аппараты вместо многоуровневых каналов снабжены одной или несколькими параллельно расположенными внутри корпуса трубками, предназначенными для пропускания потока аминов. При этом через наружное

пространство пропускают теплоноситель. Подобные особые трубчатые теплообменники, удовлетворяющие указанным выше критериям, могут обладать единственной отдельной канальной трубкой или несколькими канальными трубками, расположенными параллельно относительно друг друга. Наружное пространство

5 подобных трубчатых теплообменников предпочтительно оснащают отражательными перегородками, предназначенными для оптимизации условий течения, а следовательно теплопередачи. При этом теплоноситель можно пропускать через наружное пространство как в виде параллельного потока, так и в виде противотока.

10 Каждая из канальных трубок подобных особых трубчатых теплообменников обычно обладает длиной от 10 до 400 см, предпочтительно от 30 до 150 см. Толщина стенок трубок обычно составляет от 0,5 до 6 мм.

Подобные канальные трубчатые теплообменники, которые удовлетворяют важным для изобретения критериям, то есть поверхности теплообмена, отнесенной к объему

15 каналов, и гидравлическому диаметру каналов, предназначенных для пропуска потока аминов, в принципе пригодны для использования в предлагаемом в изобретении способе как в качестве миллитеплообменников, так и в качестве микротеплообменников. Однако предпочтительными канальными трубчатыми

20 теплообменниками являются милликанальные трубчатые теплообменники.

В случае, если микротеплообменники, соответственно микроиспарители рассмотренного выше типа используют, например, в виде микротеплообменников с многоуровневым расположением каналов, соответственно микроканальных

25 трубчатых теплообменников, то гидравлический диаметр каналов, предназначенных для пропуска потока аминов, предпочтительно составляет по меньшей мере 5 мкм, но менее 1000 мкм, особенно предпочтительно от 30 до 500 мкм.

В случае, если миллитеплообменники, соответственно миллииспарители рассмотренного выше типа используют, например, в виде миллитеплообменников с многоуровневым расположением каналов, соответственно милликанальных

30 трубчатых теплообменников, то гидравлический диаметр каналов, предназначенных для пропуска потока аминов, предпочтительно составляет от 1000 до 10000 мкм, особенно предпочтительно от 2000 до 5000 мкм.

В то же время поверхность теплообмена, отнесенная к объему каналов, предназначенных для пропуска потока аминов, предпочтительно составляет от

35 $1 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^5$ м²/м³, причем в микротеплообменниках указанного выше типа этот показатель предпочтительно составляет от $2 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^5$ м²/м³, а в миллитеплообменниках указанного выше типа он предпочтительно составляет от 1

40 до $2 \cdot 10^3$ м²/м³.

Вместе с тем в микротеплообменниках и миллитеплообменниках с многоуровневым расположением каналов каналы, предназначенные для пропуска нагревающего агента, предпочтительно обладают гидравлическим диаметром от 5 до 10000 мкм,

45 предпочтительно от 5 до 1000 мкм, особенно предпочтительно от 30 до 500 мкм.

Каналы микротеплообменников, соответственно миллитеплообменников, предназначенные для пропуска аминов и нагревающего агента, могут обладать произвольной геометрической конфигурацией. Каналы могут обладать, например, круглым, полукруглым, квадратным, прямоугольным или треугольным поперечным

50 сечением. Предпочтительными являются каналы с прямоугольным или треугольным поперечным сечением, а в случае милликанальных трубчатых теплообменников также овальные каналы.

Каналы для пропуска потоков в принципе могут содержать также встроенные

элементы. Благодаря их присутствию повышается теплообмен по сравнению с аналогичными системами, не содержащими подобных встроенных элементов. Встроенные элементы могут быть также прочно соединены с каналами. В этом случае встроенные элементы оказывают дополнительное воздействие подобно

5 предназначенным для улучшения теплопередачи ребрам, что обеспечивает дополнительную оптимизацию теплообмена.

Примером подобных встроенных элементов могут служить слоистые структуры. Подобные структуры состоят по меньшей мере из трех слоев, причем каждый

10 структурированный слой во встроенном состоянии обладает множеством отверстий, которые упорядочены в виде по меньшей мере одного продольного ряда, отверстия среднего слоя пересекаются по меньшей мере с тремя отверстиями одного из соответствующих соседних слоев, и последовательность пересекающихся отверстий

15 образует в продольном или поперечном направлении слоев проточный канал. Подобные структуры могут быть образованы благодаря использованию металлических листов с последовательностью наклонно расположенных отверстий, например, описанных в европейской заявке на патент EP-A 1284159. Вместо листов с

20 отверстиями могут использоваться также слои с гребенчатым профилем, такие как описаны в европейской заявке на патент EP-A 1486749. При этом предлагается использовать прежде всего симметричные двухсторонние гребенчатые профили, которые разделяют внутренний объем каналов на две отдельные параллельные зоны. Отверстия листовых структур, соответственно выступы гребенчатых структур,

25 располагаются относительно направления основного потока под углом от 5 до 85°, предпочтительно от 30 до 60°. Количество отверстий, соответственно выступов гребенки в структурированном слое, предназначенных для образования одного ряда отверстий, предпочтительно составляет по меньшей мере 50, особенно

30 предпочтительно по меньшей мере 200, еще более предпочтительно по меньшей мере 500.

С точки зрения обратного перемешивания и температурного профиля особенно предпочтительным прежде всего является снабженный структурированными слоями канал микротеплообменника или миллитеплообменника с отношением L/D длины (L) канала к его гидравлическому диаметру (D), составляющим более 10,

35 предпочтительно более 100 и особенно предпочтительно более 500.

Для использования слоистых структур особенно пригодны микроканалы и милликаналы, обладающие прямоугольным или овальным поперечным сечением.

Подобные встроенные элементы предпочтительно используют в таких

40 миллииспарителях, соответственно миллитеплообменниках, то есть таких устройствах для нагревания, испарения и/или перегрева, каналы которых, предназначенные для пропуска потока аминов, обладают гидравлическим диаметром, составляющим ≥ 1000 мкм.

Типичная толщина предназначенных для подобных миллитеплообменников

45 встроенных элементов слоистой структуры составляет от 0,1 до 3 мм, предпочтительно от 0,5 до 1,5 мм. Каналы, внутри которых встраивают слоистые структуры, в типичном случае обладают внутренней высотой от 1 до 10 мм, предпочтительно от 2 до 5 мм, и шириной от 5 до 50 мм, предпочтительно от 10 до 30

50 мм.

В канальных микротеплообменниках и миллитеплообменниках с многоуровневым расположением каналов подобными встроенными элементами могут быть оснащены не только каналы, предназначенные для пропуска потока аминов, но и каналы,

через которые пропускают нагревающий агент. Резоном для подобного оснащения является возможность оптимизации теплопередачи и со стороны теплоносителя.

Микротеплообменник или миллитеплообменник, соответственно микроиспаритель или миллииспаритель, может быть выполнен из любого металлического материала, например из стали, специальной стали, титана, сплава хастеллой, сплава инконель или других металлических сплавов.

В качестве нагревающего агента могут использоваться любые общепринятые нагревающие среды, такие как водяной пар, вода высокого давления или теплоносители на основе масел.

Температура, при которой осуществляют эксплуатацию подлежащих применению согласно изобретению теплообменников-нагревателей, соответственно теплообменников-испарителей, определяется точкой кипения подлежащего испарению амина. Конечная цель состоит в том, чтобы после пропускания через теплообменник-нагреватель амин обладал температурой, немного более низкой, чем его точка кипения, а после пропускания через испаритель был обеспечен полный переход амина, находящегося перед этим в жидком состоянии, в газовую фазу, и при необходимости дополнительно был выполнен перегрев газообразного амина в том же или другом теплообменнике. При этом сознательно отказываются от рециркуляции потока амина через аппараты, то есть амин пропускают через теплообменники лишь однократно. Преимуществом подобной технологии является также возможность отказа от использования необходимых в противном случае промежуточных насосных сборников и дополнительное сокращение времени пребывания амина в зоне повышенных температур. Специалист может легко определить точные значения давления и температуры на основании привычных для него экспериментов.

При испарении фосгена перед входом в реактор температуру потока фосгена предпочтительно устанавливают в интервале от 250 до 500°C, особенно предпочтительно от 280 до 330°C, причем абсолютное давление фосгена в типичном случае составляет от 500 до 2400 мбар, предпочтительно от 700 до 1500 мбар.

В соответствии с предлагаемым в изобретении способом амины перед входом в реактор предпочтительно нагревают до температуры потока амина от 200 до 500°C, особенно предпочтительно от 280 до 350°C, причем абсолютное давление амина в типичном случае составляет от 500 до 2500 мбар, предпочтительно от 800 до 1600 мбар.

В соответствии с предлагаемым в изобретении способом среднее время пребывания аминов в нагревателе предпочтительно составляет от 0,001 до 60 с, особенно предпочтительно от 0,01 до 10 с.

В соответствии с предлагаемым в изобретении способом среднее время пребывания аминов в испарителе предпочтительно составляет от 0,001 до 60 с, особенно предпочтительно от 0,01 до 10 с.

В соответствии с предлагаемым в изобретении способом среднее время пребывания аминов в газовом перегревателе предпочтительно составляет от 0,0001 до 10 с, особенно предпочтительно от 0,0005 до 1 с.

Нагревание, испарение и при необходимости осуществляемый перегрев с использованием подлежащих применению согласно изобретению микротеплообменников или миллитеплообменников, соответственно микроиспарителей или миллииспарителей, в принципе могут быть реализованы в виде одноступенчатого или многоступенчатого процесса, осуществляемого благодаря параллельному и/или последовательному соединению многих подобных структурных миллиузлов и микроузлов. При использовании многоступенчатой технологии

испарение можно осуществлять также до разных давлений и температурных уровней.

Преимущество предлагаемого в изобретении способа состоит в том, что в связи с небольшим временем пребывания чувствительных к температуре алифатических аминов в структурных миллиузлах и микроузлах, а следовательно, в связи с
5 воздействием на амины незначительных совокупных температурных нагрузок, наблюдается уменьшение их деструкции по сравнению с обычными испарителями или полное отсутствие деструкции. Кроме того, в связи с обусловленным особой геометрией испарителей, происходящим при испарении образованием маленьких
10 пузырьков возрастает отношение поверхность/объем, благодаря чему обеспечивается чрезвычайно высокая эффективность испарения. Следствием указанных преимуществ является более высокий выход и более высокое качество целевых продуктов. Вместе с тем в связи с происходящим при последующем фосгенировании незначительным отщеплением аммиака образуются меньшие количества хлорида аммония, благодаря
15 чему наблюдается менее быстрое загрязнение оборудования, а следовательно, может быть увеличен промежуток времени между простоями, необходимыми для его очистки.

Потоки эдуктов по выходе из соответствующих испарителей также могут быть пропущены через встроенные элементы, что способствует улучшенному смешиванию
20 реагентов в газовом пространстве. Для лучшего смешивания амина с фосгеном, а следовательно, создания условий для их максимально бесперебойного непрерывного взаимодействия аналогичные технические мероприятия могут быть реализованы также в самом реакторе. Примером подобных технических мероприятий является монтаж завихряющих встроенных элементов внутри трубопроводов для подачи
25 эдуктов или сужающийся диаметр трубопровода реактора позади места совмещения потоков амина и фосгена. Другие пригодные технические мероприятия приведены в заявках, указанных при рассмотрении уровня техники.

Потоки эдуктов перед поступлением в реакционный объем могут быть также
30 разбавлены инертными разбавителями. Предназначенным для разбавления инертным газом предпочтительно является азот. Пригодными инертными растворителями, пары которых также можно использовать для разбавления диаминов, являются, например, хлорбензол, о-дихлорбензол, ксилол, хлорнафталин, декагидронафталин или их смеси.

Количество инертного газа или паров растворителя, при необходимости совместно
35 используемых в качестве разбавителей, не является критическим параметром, однако оно должно быть достаточным для снижения температуры испарения амина.

Молярный избыток фосгена по отношению к аминогруппам при фосгенировании диаминов обычно составляет от 30 до 300%, предпочтительно от 60 до 170%.

Пригодными реакционными объемами цилиндрической формы обладают,
40 например, трубчатые реакторы без встроенных элементов и помещенных внутрь них подвижных деталей. Трубчатые реакторы в общем случае выполняют из стали, стекла, легированной или эмалированной стали, и они обладают длиной, достаточной для обеспечения технологических условий, необходимых для полного взаимодействия
45 амина с фосгеном. Газовые потоки в общем случае вводят в трубчатый реактор с одного из его концов, причем ввод потоков может быть реализован, например, через присоединенные к концу трубчатого реактора форсунки или сочетание форсунки и кольцевого зазора между форсункой и смесительной насадкой. Температуру
50 смесительной насадки также поддерживают в интервале от 200 до 600°C, предпочтительно от 300 до 500°C, причем соблюдение указанной температуры при необходимости обеспечивают благодаря нагреванию смесительной насадки.

При осуществлении предлагаемого в изобретении способа давление в

присоединенных к реакционному объему подводящих трубопроводах в общем случае составляет от 200 до 3000 мбар, а на выходе из реакционного объема от 150 до 2000 мбар, причем благодаря поддержанию надлежащего перепада давления обеспечивают скорость течения внутри реакционного объема, составляющую по меньшей мере 3 м/с, предпочтительно по меньшей мере 6 м/с и особенно предпочтительно от 10 до 120 м/с. При соблюдении указанных предпосылок внутри реакционного пространства в общем случае преобладают турбулентные условия течения.

После осуществления фосгенирования непрерывно выходящую из реакционного объема газообразную смесь освобождают от образовавшегося изоцианата. Этот процесс может быть реализован, например, с помощью инертного растворителя, температуру которого подбирают таким образом, чтобы, с одной стороны, она превышала температуру деструкции соответствующего изоцианату хлорида карбаминовой кислоты, а с другой стороны, была ниже температуры конденсации изоцианата, а также предпочтительно ниже температуры конденсации при необходимости совместно используемого для синтеза растворителя, находящегося в виде пара, чтобы можно было сконденсировать изоцианат и вспомогательный растворитель, соответственно растворить изоцианат в этом растворителе, а избыточный фосген, хлорид водорода и при необходимости совместно используемый для синтеза в качестве разбавителя инертный газ, соответственно растворитель, пропустить через стадию конденсации в газообразном состоянии. Для селективного выделения изоцианата из выходящей из реакционного объема газообразной смеси особенно хорошо пригодны растворители, например, указанного выше типа, температуру которых поддерживают в интервале от 120 до 200°C, предпочтительно от 120 до 170°C, прежде всего технический дихлорбензол. Возможным методом селективной конденсации изоцианата, содержащегося в выходящей из реактора газовой смеси, предусматривающим использование указанных растворителей, является, например, пропускание газовой смеси через подобный растворитель или введение подобного растворителя в туманообразном состоянии в газовый поток, осуществляемое посредством распылительной форсунки.

Газовую смесь, пропущенную через ступень конденсации с целью выделения изоцианата, в дальнейшем подвергают осуществляемому известными методами освобождению от избыточного фосгена. Соответствующая технологическая операция может быть реализована с помощью охлаждаемой ловушки, путем абсорбции инертным растворителем (например, хлорбензолом или дихлорбензолом), температура которого составляет от -10 до 8°C, или адсорбции активированным углем и гидролиза. Газообразный хлорид водорода, пропущенный через ступень регенерации фосгена, может быть известным методом рециклизован с целью регенерации необходимого для синтеза фосгена хлора.

Получение изоцианата в чистом виде лучше всего осуществлять путем перегонки раствора изоцианата в использованном для его конденсации растворителе.

Объектом настоящего изобретения являются также любые сочетания предпочтительных вариантов осуществления предлагаемого в изобретении способа.

Примеры

Принципиальная пригодность миллитеплообменников и микротеплообменников для щадящего испарения и перегрева аминов была подтверждена выполненными на пилотной установке экспериментами. В качестве аминов использовали 1,6-диаминогексан (гексаметилендиамин), 1-амино-3,5,5-триметил-5-амино-метилциклогексан (изофорондиамин) и 4,4'-диаминодициклогексилметан (продукт

РАСМ 20).

Для нагревания, испарения и перегрева аминов использовали несколько последовательно расположенных, соответствующих каждому из этих процессов миллитеплообменников с прямоугольным сечением каналов, предназначенных для пропускания потоков. Каналы для пропускания потоков обладали внутренней высотой 3,1 мм, внутренней шириной 18 мм и были заполнены слоистой структурой. Подобная структура состояла из трех слоев, высота каждого из которых составляла 1 мм. Общая длина каналов каждого испарителя составляла 300 мм. Поверхность теплопередачи одного канала (среднее арифметическое между внутренней и наружной поверхностями) составляла 156 см^2 , а свободный внутренний объем $12,8 \text{ см}^3$.

Для нагревания аминов использовали три подобных, последовательно соединенных миллитеплообменника (MWT1 - MWT3), образующих соответствующий противоточный теплообменник.

Для испарения аминов использовали два подобных, последовательно соединенных миллитеплообменника (MWT4 - MWT5), образующих соответствующий противоточный теплообменник.

Внутренний диаметр корпуса всех миллитеплообменников составлял около 40 мм, а свободный объем корпуса, предназначенный для пропускания масляного теплоносителя, был оснащен несколькими перегородками для изменения направления движения теплоносителя.

С целью нагревания температуру аминов в первой серии теплообменников (MWT1 - MWT3) повышали с 60°C до точки кипения, а затем амины испаряли и перегревали во второй серии теплообменников (MWT4 - MWT5). Амин конденсировали в последовательно присоединенном холодильнике, конденсат направляли в сборник и затем возвращали с помощью насоса в повторный цикл.

Для того чтобы проследить за химическими изменениями аминов, через регулярные промежутки времени отбирали образцы, которые исследовали методом газовой хроматографии и анализировали на содержание аммиака.

В продолжении всех экспериментов ни для одного из использованных аминов не наблюдалось характерного для систем с общеупотребительными теплообменниками повышения давления, обусловленного образующимися с течением времени отложениями.

Пример 1

1,6-Диаминогексан (гексаметилендиамин) нагревали до 217°C при абсолютном давлении 2,3 бар в нагретых до температуры 224°C теплообменниках MWT1 - MWT3, после чего испаряли и перегревали его до 305°C при абсолютном давлении 1,0 бар в нагретых до 307°C теплообменниках MWT4 - MWT5. При осуществляемой насосом подаче амина (расходе) 20 кг/ч и предположении, что весь амин до выхода из системы перемещается в виде жидкого потока, среднее время его пребывания в теплообменниках MWT1 - MWT3 составляло 4,7 с, в теплообменниках MWT4 - MWT5 - 9,4 с. Реальное время пребывания амина в системе нагревания в связи с его испарением значительно отличалось от указанных значений. После 80 статистических проходов концентрация побочных компонентов возрастала со 170 до 270 млн^{-1} .

Коэффициент теплопередачи составлял от 1200 до $1700 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ при нагревании амина до температуры кипения с расходом от 20 до 40 кг/ч, $1800 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ при испарении амина с расходом 40 кг/ч и от 100 до $500 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ при перегреве амина с расходом от 5 до 20 кг/ч.

Пример 2

1-Амино-3,5,5-триметил-5-аминометилциклогексан (изофорондиамин) нагревали до 260°C при абсолютном давлении 1,6 бар в нагретых до температуры 277°C теплообменниках MWT1 - MWT3, после чего испаряли и перегревали его до 302°C при абсолютном давлении 1,0 бар в нагретых до 305°C теплообменниках MWT4 - MWT5.

При расходе амина 20 кг/ч и предположении, что весь амин до выхода из системы перемещается в виде жидкого потока, среднее время его пребывания в теплообменниках MWT1 - MWT3 составляло 5,2 с, в теплообменниках MWT4 - MWT5 - 10,5 с. Реальное время пребывания амина в системе нагревания в связи с его испарением значительно отличалось от указанных значений. После 80 статистических проходов концентрация побочных компонентов возрастала с 1300 до 2200 млн⁻¹.

Коэффициент теплопередачи составлял от 500 до 1650 Вт/(м²·К) при нагревании амина до температуры кипения с расходом от 10 до 110 кг/ч, 1800 Вт/(м²·К) при испарении амина с расходом 20 кг/ч и от 200 до 300 Вт/(м²·К) при перегреве амина с расходом от 10 до 15 кг/ч.

Пример 3

4,4'-Диаминодициклогексилметан (продукт РАСМ 20) нагревали до 352°C при абсолютном давлении 1,2 бар в нагретых до температуры 327°C теплообменниках MWT1 - MWT3, после чего испаряли и перегревали его до 335°C при абсолютном давлении 1,0 бар в нагретых до 352°C теплообменниках MWT4 - MWT5.

При расходе амина 15 кг/ч и предположении, что весь амин до выхода из системы нагревания перемещается в виде жидкого потока, среднее время его пребывания в теплообменниках MWT1 - MWT3 составляло 7 с, в теплообменниках MWT4 - MWT5 - 14 с. Реальное время пребывания амина в системе нагревания в связи с его испарением значительно отличалось от указанных значений. После 60 статистических проходов концентрация побочных компонентов возрастала с 3900 до 4400 млн⁻¹.

Коэффициент теплопередачи составлял от 350 до 1850 Вт/(м²·К) при нагревании амина до температуры кипения с расходом от 10 до 100 кг/ч, 900 Вт/(м²·К) при испарении амина с расходом 15 кг/ч и от 250 Вт/(м²·К) при перегреве амина с расходом 15 кг/ч.

Формула изобретения

1. Способ получения (цикло)алифатических и ароматических диизоцианатов фосгенированием (цикло)алифатических и ароматических диаминов в газовой фазе, в соответствии с которым для нагревания жидких аминов, их испарения и/или перегрева образующихся паров используют один или несколько теплообменников с удельной поверхностью теплообмена со стороны пропускания аминов, составляющей по меньшей мере $1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^5$ м²/м³, причем теплообменники снабжены каналами для пропускания потока аминов, гидравлический диаметр которых составляет от 1000 до 10000 мкм.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве теплообменников используют миллитеплообменники типа миллитеплообменников с многоуровневым расположением каналов или милликанальные трубчатые теплообменники с гидравлическим диаметром каналов для пропускания потока аминов от 2000 до 5000 мкм и длиной каждой из канальных трубок от 10 до 400 см.

3. Способ по одному из пп.1 или 2, отличающийся тем, что каналы для пропускания потоков аминов и/или каналы или пространство для пропускания нагревающей среды содержат встроенные элементы.

4. Способ по одному из пп.1 или 2, отличающийся тем, что среднее время пребывания аминов в нагревателе и/или испарителе соответственно составляет от 0,01 до 10 с.

5. Способ по одному из пп.1 или 2, отличающийся тем, что амины перед входом в реактор нагревают до температуры потока аминов от 280 до 350°C при абсолютном давлении от 800 до 1600 мбар.

10 6. Способ по одному из пп.1 или 2, отличающийся тем, что фосген перед входом в реактор нагревают до температуры потока фосгена от 280 до 330°C при абсолютном давлении от 700 до 1500 мбар.

7. Способ по одному из пп.1 или 2, отличающийся тем, что молярный избыток фосгена в расчете на подлежащую фосгенированию аминокгруппу составляет от 30 до 300%.

15 8. Способ по одному из пп.1 или 2, отличающийся тем, что в качестве аминов используют изофорондиамин, гексаметилендиамин или бис(п-аминоциклогексил)метан.

20

25

30

35

40

45

50