



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105121403 B

(45)授权公告日 2017.12.08

(21)申请号 201480008147.3

(22)申请日 2014.02.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105121403 A

(43)申请公布日 2015.12.02

(30)优先权数据

13154596.4 2013.02.08 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.08.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/052260 2014.02.05

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/122180 DE 2014.08.14

(73)专利权人 科思创德国股份有限公司

地址 德国勒沃库森

(72)发明人 F·斯特芬斯 B·马尔

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 王媛 钟守期

(51)Int.Cl.

C07C 263/20(2006.01)

C07C 265/14(2006.01)

(56)对比文件

CN 101200437 A, 2008.06.18,

CN 102272095 A, 2011.12.07,

WO 2012/049158 A1, 2012.04.19,

CN 102239143 A, 2011.11.09,

审查员 汪泉

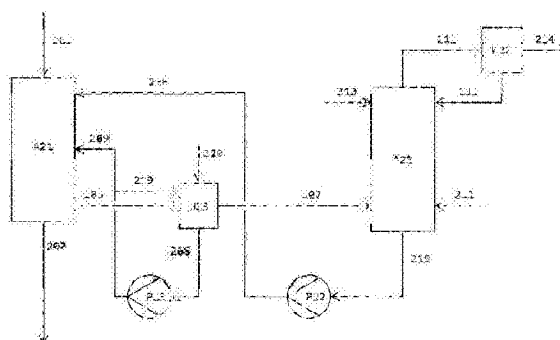
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

从光气化的气体粗产物中分离由伯胺在气相中的光气化制备的异氰酸酯的方法

(57)摘要

本发明涉及一种从反应得到的气体粗产物中分离异氰酸酯的方法,所述异氰酸酯由伯胺与过量光气在气相中的反应制备,所述方法中(i)通过使气体粗产物与骤冷液接触而使气体粗产物部分液化,(ii)使在步骤(i)中得到的气相部分冷凝,(iii)将在步骤(ii)中得到的冷凝物用作步骤(i)中的骤冷液,(iv)使在步骤(ii)中未冷凝的气相部分至少部分液化,(v)将在步骤(iv)中得到的液相同样用作步骤(i)中的骤冷液,以及(vi)将在步骤(i)中得到的液相后处理为纯异氰酸酯,而不预先用作骤冷液。



1. 一种从反应得到的气体粗产物中分离异氰酸酯的方法, 所述异氰酸酯伯胺与过量光气在气相中反应制备, 所述方法中

(i) 将包含至少一种异氰酸酯、氯化氢和未反应的光气的气相粗产物 (201) 通过与至少一种骤冷液接触而转化为至少包含骤冷液和异氰酸酯的液相 (202) 以及至少包含氯化氢和光气的气相 (206),

(ii) 使在步骤 (i) 中得到的气相 (206) 部分冷凝,

(iii) 将在步骤 (ii) 中得到的冷凝物 (208) 用作步骤 (i) 中的骤冷液,

(iv) 使步骤 (ii) 中的气相 (206) 的未冷凝部分 (207) 至少部分液化得到液相 (215),

(v) 将在步骤 (iv) 中得到的液相 (215) 同样用作步骤 (i) 中的骤冷液, 以及

(vi) 将在步骤 (i) 中得到液相 (202) 后处理为纯异氰酸酯, 而不预先用作骤冷液。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中在步骤 (ii) 中使用冷凝器 (W23), 其中在工艺方面气相和液相并流导入。

3. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中在步骤 (ii) 中得到的气相 (206) 的未冷凝部分 (207) 在步骤 (iv) 中在具有至少一个分离器级段的洗涤塔 (A22) 中至少部分液化, 其中将至少一种溶剂料流进料至洗涤塔 (A22) 作为洗涤液。

4. 根据权利要求3所述的方法, 其中气体顶部料流 (212) 从洗涤塔 (A22) 移出并在冷凝器 (W22) 中冷凝, 并且由此得到的冷凝物 (213) 返回洗涤塔 (A22) 作为额外的洗涤液。

5. 根据权利要求3所述的方法, 其中恰好一种溶剂料流进料至洗涤塔 (A22)。

6. 根据权利要求3所述的方法, 其中溶剂料流 (210) 自分离器级段上方进料至洗涤塔 (A22), 其中多个分离器级段存在于最高分离器级段上方, 其中溶剂料流 (210) 包含0ppm质量至100ppm质量的量的待分离出的异氰酸酯, 基于溶剂料流 (210) 的总质量计。

7. 根据权利要求3所述的方法, 其中溶剂料流 (211) 自分离器级段下方进料至洗涤塔 (A22), 其中多个分离器级段存在于最低分离器级段下方, 其中溶剂料流 (211) 包含0至20质量%的待分离出的异氰酸酯, 基于溶剂料流 (211) 的总质量计。

8. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中步骤 (ii) 用于获得蒸汽。

9. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中将步骤 (iii) 的骤冷液和步骤 (v) 的骤冷液在步骤 (i) 中相互独立地引入而与光气化的气体粗产物 (201) 接触。

10. 根据权利要求9所述的方法, 其中将步骤 (v) 的骤冷液在步骤 (iii) 的骤冷液的上方引入而与气体粗产物流 (201) 接触。

11. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中将步骤 (iii) 的骤冷液 (208) 和步骤 (v) 的骤冷液 (215) 结合并引入而在步骤 (i) 中与气体产物流 (201) 接触, 一起作为骤冷液。

12. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中

除了在步骤 (i) 中得到的气相 (206) 外, 还将

(a) 在步骤 (ii) 中得到的冷凝物 (208) 的一部分 (219) 或

(b) 溶剂料流 (220) 或

(c) 料流 (a) (219) 和料流 (b) (220)

通入冷凝器 (W23)。

13. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中通过将骤冷液注入气体粗产物 (201) 进行气体粗产物 (201) 与骤冷液的接触。

14. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中伯胺选自甲苯二胺的异构体、二苯基甲烷二胺的异构体、1,6-六亚甲基二胺、异佛尔酮二胺的异构体以及二氨基二环己基甲烷的异构体中的至少一种。

从光气化的气体粗产物中分离由伯胺在气相中的光气化制备的异氰酸酯的方法

[0001] 本发明涉及一种用从反应中得到的气体粗产物中分离异氰酸酯的方法,所述异氰酸酯由伯胺与过量光气在气相中反应制备,所述方法中

[0002] (i) 通过与骤冷液接触使气体粗产物部分液化,

[0003] (ii) 使在步骤(i)中得到的气相部分冷凝,

[0004] (iii) 将在步骤(ii)中得到的冷凝物用作步骤(i)中的骤冷液,

[0005] (iv) 使在步骤(ii)中未冷凝的气相部分至少部分液化,

[0006] (v) 将在步骤(iv)中得到的液相同样用作步骤(i)中的骤冷液,以及

[0007] (vi) 将在步骤(i)中得到的液相后处理为纯异氰酸酯,而不预先用作骤冷液。

[0008] 在气相中制备异氰酸酯,特别是二异氰酸酯,已在现有技术中记载了相对较长的时间,并且在工业上特别用于制备甲苯二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和二异氰酸酯二环己基甲烷。在所有方法中,均会形成气体粗产物,所述气体粗产物至少包括异氰酸酯、氯化氢和未反应的光气(光气总是过量使用)并且应对其进行进一步后处理以得到所需的纯异氰酸酯。

[0009] 此方法记载于例如EP 0 289 840 B1中。在管状反应器中形成的二异氰酸酯在高达500℃的反应温度下是热不稳定的。因此有必要使光气化反应后的反应气体迅速冷却至温度为150℃以下,从而避免通过二异氰酸酯的热分解或通过进一步反应而生成不期望的副产物。在EP 0 289 840 B1或EP 0 749 958 B1中,为此目的,使连续离开反应室的尤其包含二异氰酸酯、光气和氯化氢的气体混合物通入惰性溶液例如二氯苯中。此方法的缺点是必须选择相对较低的气体混合物通过溶剂浴的流速,原因在于如果速度过高则溶剂和溶解于其中的化合物将被夹带。应在随后的步骤中从气体中分离液体化合物。其他缺点在于,由于低流速和低热传递,为了实现冷却必须使用大的溶剂容器。

[0010] 还已知的方法是使用热交换器用于使反应气体冷却和/或使气体在真空中减压(relax)(DE 101 58 160 A1)。热交换器的缺点在于,由于热交换较差,所以有效冷却需要大的交换面积,并因此需要大的交换器。此外,由于气体混合物的副反应,例如分解、聚合和沉淀,在热交换器相对较冷的表面上会出现固体沉积物。

[0011] 在EP 1 761 483 B1的方法中,尝试通过在反应区与终止反应的区域之间提供流动截面减小的区域,从而缩短反应终端与冷却区之间的停留时间。

[0012] 申请W02007/014936 A2——(在气相中)制备异氰酸酯的方法——记载了骤冷区,在所述骤冷区中通过注入骤冷液使气体粗产物迅速冷却。在骤冷区,基本上由异氰酸酯、光气和氯化氢组成的反应混合物与注入的液体剧烈混合。进行混合的方式是使反应混合物的温度从初始的200至570℃降低到100至200℃,并且将反应混合物中所包含的异氰酸酯通过冷凝全部或部分转移到所注入的液滴中,而光气和氯化氢基本全部保留在气相中。作为可能的骤冷液提及了溶剂、异氰酸酯混合物以及溶剂/异氰酸酯混合物。提及了注入骤冷液以冷却反应混合物并且使形成的二异氰酸酯选择性地溶解于溶剂中,其中进行第一分离,分离为液相以及主要包含光气和氯化氢作为组分的气相。随后将两相进料至相应的后处理

中。未讨论优化该方法步骤的可能方式。

[0013] WO 2011/003532 A1也公开了通过将骤冷液注入由反应区连续流入下游骤冷区的气体混合物而快速冷却气体反应混合物的方法。

[0014] EP 1 403 248 B1中公开了通过至少两个排列在骤冷区入口处的喷嘴注入骤冷液。此处合适的骤冷液为有机溶剂或不与已生成的二异氰酸酯反应的不同有机溶剂的混合物。还可使用已生成的二异氰酸酯在合适的有机溶剂中的溶液,这减少了所用溶剂的量。骤冷区的直径可大于或小于反应区的直径。反应气体的骤冷可以一步或多步进行。

[0015] 根据EP 1 935 875 B1的教导,对体系进行了优化,原因在于,为了终止反应,将反应混合物由反应室引导通过冷却段——其中液体被注入两个区域,以使冷却段中的直接冷却在两个或多个一个接一个连接的冷却区中一步(即仅产生一种冷凝混合物)进行。至少在第二个区域,使用包含大量所制备的异氰酸酯的冷却液(参见专利权利要求1,最后一段)。由此在共冷凝混合物中得到所制备的二异氰酸酯。该混合物优选收集在置于冷却段下方的液体收集器中。可排出该冷凝混合物以分离已制备的异氰酸酯,或优选在已进行冷却之后可将其部分送回至冷却段的一个或多个冷却区域。使用来自气相光气化的液体粗产物混合物的可能的缺点是在进入骤冷器之前所述冷却器发生污染。其原因可为来自光气化反应的不希望的副产物或聚合物化合物。除了收集器中的冷凝混合物外,在冷却段的下游还得到至少包含氯化氢、光气、任选的溶剂和已制备的异氰酸酯的气体流。将此气体流从收集器中移出并进料到洗涤塔,其中基本上不含其异氰酸酯组份。该洗涤优选与溶剂逆流进行。在一个优选的实施方案中,将由此获得的由二异氰酸酯和大部分的溶剂组成的洗涤相用作冷却段的第一冷却区的骤冷液。来自洗涤塔的残余气体基本上由光气、氯化氢和溶剂组成。这些蒸汽从顶部离开塔,由此在一个优选的实施方案中,通过部分冷凝,用两个具有不同冷却剂温度的冷凝器使溶剂组分大部分保留并且作为部分冷凝物送回塔中。然后将此后得到的残余气体——基本上由光气、氯化氢和残余溶剂组成——以本身已知的方式如在例如EP 1 849 767 B1中所记载方式的进一步处理。

[0016] EP 1 935 876 A1中同样提及了使用不同的合适的骤冷液流。由此还指出来自离开位于骤冷器后的冷凝物收集器的蒸汽的气体洗涤的洗涤液用作骤冷液。

[0017] EP 2 196 455 A1还涉及骤冷阶段的多个冷却区。此处第一次提及了具有骤冷步骤的多个反应器的冷却区的集成结合。

[0018] WO 2010/063665 A1提及了迄今为止已知的骤冷变型的可能的的问题。如果将至少一部分骤冷液——即液体粗产物——从位于骤冷器后的收集器中移出,则可能存在固体,其可阻塞骤冷喷嘴。已记载了多种技术,例如离心、通过将提供用于骤冷的液体组分蒸馏而除去或通过过滤。为了调节所选择的骤冷料流的温度来解决所提出的问题,可通过热交换器将该料流冷却或加热。该说明书公开了多种骤冷介质来源(第12页第6至9行,第13页第2段):从提供于骤冷器3的下游的相分离器9中分流出的部分料流15(其还必要地包含在骤冷器中液化的异氰酸酯)、新鲜溶剂19、在相分离器中得到的部分液相13以及两相产物料流7的部分料流。该说明书未公开这样的实施方案:其中从在相分离器9中得到的气相11获得骤冷介质并且完全省去回收在骤冷器中液化的异氰酸酯。

[0019] WO 2010/115908 A2中公开了骤冷器的具体形式。为了防止反应气体在骤冷阶段或骤冷阶段的下游的后续反应,将骤冷喷嘴及其排布设计为使骤冷区的器壁基本上完全润

湿。因此包括全部反应混合物。提出了任选地除去颗粒后的溶剂以及与异氰酸酯的混合物或来自光气化反应的粗混合物作为骤冷液。

[0020] EP 2 463 273 A1公开了一种方法变型,其中在离开骤冷区的底部液体产物中异氰酸酯浓缩物高于70质量%。将离开骤冷区的气体形式的料流直接送入冷却夹套冷凝器,而不通过洗涤塔。剩余的气体流直接进行光气回收。尽管在骤冷区的底部液体产物中温度高且异氰酸酯浓度高,但是没有给出关于在剩余的气体料流中的残余异氰酸酯含量的信息。将冷凝的料流与由骤冷区的底部液体产物经减压所形成的蒸汽流的冷凝物合并,并作为骤冷液送回。

[0021] 在二元胺的气相光气化的骤冷器区,迄今为止说明书基本上均关注对目前骤冷体系进行优化。除了少数例外情况以外,均忽视了与骤冷器关联的周围体系。所述例外为例如如上所述的使用来自骤冷器的液体收集器的冷凝混合物,或使用由冷凝混合物的快速蒸发而形成的蒸汽料流的冷凝物,或使用由离开位于骤冷器后的冷凝物收集器的蒸汽经气体洗涤得到的洗涤液用作骤冷液。通过使用来自骤冷器的液体收集器的冷凝混合物,用于冷却反应气体所需的溶剂的量通过用在气相光气化中所制备的二异氰酸酯和冷凝物中已包含的溶剂来替代从外部供给的骤冷液而减少。同样,通过使用一定量的由离开位于骤冷器后的冷凝物收集器的蒸汽经气体洗涤得到的洗涤液也可减少骤冷液的总量。总体而言,两种方法均使得方法中的循环溶剂减少,因此,当顺利使用时,有助于降低能量消耗且可任选地有助于在设备方面降低成本。

[0022] 例如将通过第一幅图(图1)解释现有技术的典型过程:

[0023] 通过注入骤冷液(105和116)使气体粗产物(101)在骤冷器(A11)中迅速冷却以避免不期望的后续反应,所述气体混合物主要由异氰酸酯、氯化氢和超化学计量量的光气组成。将以液态形式离开骤冷器并特别地包含异氰酸酯和骤冷液的料流(102)少部分进行产物纯化而大部分通过骤冷冷却器(W11)作为骤冷液进入骤冷器。由于大量的循环料流,必须安装合适的大尺寸的泵(P11),且必须考虑产物通过与来自反应的热气体重复接触的热应力,这会导致产量的损失以及在后处理方面的增加的支出。在反应中或在骤冷区形成或被引入的固体和高沸点液体与液体骤冷产物通入骤冷冷却器(W11)和骤冷喷嘴,并且可在该处产生污染。

[0024] 将以气体形式离开骤冷器并特别包含汽化的骤冷液、氯化氢和光气的物流(106)通入洗涤塔(A12),以尽可能完全地从蒸汽料流中除去残余量的异氰酸酯。在供给的物料流(106)中的异氰酸酯含量越高,则在洗涤塔顶所需的洗涤液料流(溶剂)越多,且用于可靠保留所需的分离级数也越多。洗涤液料流由冷凝器(W12)的冷凝物(113)和额外的溶剂(110)组成,其可包含低沸点物如光气但实际上不含异氰酸酯。实际上不含异氰酸酯的蒸汽料流(114)特别地包含光气和氯化氢。底部液体溢流(115)特别地包含溶剂并有利地作为骤冷液进料至骤冷器。

[0025] 必须调整骤冷步骤出口处的物料流的温度,同时平衡相反的目标,特别是,平衡一方面是低热产物应力和待纯化或回收的蒸汽流中的低溶剂和异氰酸酯含量(低温为正向)且另一方面是低的氨基甲酰氯生成和产物后处理中的低能量需求(高温为正向)之间。对于给定的来自反应区的气体流,骤冷区出口处的物料流的温度由骤冷液体流的量、温度和组成确定。

[0026] 基于此现有技术,需要进一步优化气体异氰酸酯粗产物的骤冷。特别地,将对以下过程部分进一步优化:(a)将来自骤冷器的液体粗产物混合物转移至进一步的后处理步骤阶段,(b)处理骤冷器中得到的气相(蒸汽),包括气体洗涤,以及(c)在低运行和设备成本且具有高可行性和简单、可靠的可控性的背景下的骤冷阶段的供应。

[0027] 考虑到这一需求,本发明提供一种用于从反应得到的气体粗产物中分离异氰酸酯的方法,所述异氰酸酯由伯胺与过量光气在气相中的反应制备,所述方法中

[0028] (i)将至少包含异氰酸酯、氯化氢和未反应的光气的气相粗产物(201)通过与至少一种骤冷液接触、优选通过注入至少一种骤冷液而转化为至少包含骤冷液和异氰酸酯的液相(202)以及至少包含氯化氢和光气的至少一种气相(206)(所谓的气体粗产物的“骤冷”),

[0029] (ii)使步骤(i)中得到的气相(206)部分冷凝,

[0030] (iii)将步骤(ii)中得到的冷凝物(208)用作步骤(i)中的骤冷液,

[0031] (iv)使步骤(ii)中未冷凝的气相(206)部分(207)至少部分液化,得到液相(215),

[0032] (v)将步骤(iv)中得到的液相(215)同样用作步骤(i)中的骤冷液,以及

[0033] (vi)将步骤(i)中得到的液相(202)后处理为纯异氰酸酯,而不预先用作骤冷液。

[0034] 在本发明的上下文中,与可数物质相关的词语“a”仅当数字明确表示出时才应理解为一个数字(例如通过表述“恰好一个/种(one)”表示)。例如,如果下文提及“冷凝器(a condenser)”,则词语“a”仅仅解释为不定冠词而不是一个数字;因此,其还包括两个或多个冷凝器串联连接的实施方案。

[0035] 在本发明方法的步骤(iv)中的限制条件“而不预先用作骤冷液”意指在步骤(i)中液化的异氰酸酯不是在步骤(i)中所使用的骤冷液的组分,也就是说,与现有技术不同,不将液化的异氰酸酯部分循环进入气体粗产物(201)的“骤冷”。

[0036] 以下更详细地描述本发明方法的实施方案。不同的实施方案可根据需要相互结合,除非对本领域技术人员来说明显与上下文背景相悖。以“2”作为第一个数字的附图编号是指第二幅图(图2),其中示意性地示出本发明方法的一个优选方案。

[0037] 原则上可根据现有技术已知的气相光气化的任何方法进行伯胺与过量光气在气相中的反应,从而得到包含相应的异氰酸酯的气相粗产物(201)。合适的气相光气化方法的实例记载于EP 0 570 799 A1、EP 1 555 258 A1、EP 1 526 129 A1和DE 101 61 384 A1,以及针对脂族异氰酸酯特别记载于EP 0 289 840 B1和EP 1 754 698 B1中。

[0038] 合适的伯胺特别为甲苯二胺的异构体(下文称为TDA)、二苯基甲烷二胺的异构体(下文称为MDA)、1,6-六亚甲基二胺(下文称为HDA)、异佛尔酮二胺的异构体(下文称为IPDA)以及二氨基二环己基甲烷的异构体(下文称为H12-MDA)。特别优选TDA,精确的异构体组成对本发明的方法不重要。优选使用的TDA通常包含78质量%至82质量%的2,4-TDA和18质量%至22质量%的2,6-TDA,基于2,4-和2,6-TDA异构体的总质量计。基于TDA的总质量计,2,4-和2,6-TDA异构体优选总计为95.0质量%至100质量%,特别优选98.0质量%至100质量%。

[0039] 伯胺与光气反应。连续或间歇操作均可能。优选连续操作的光气化。优选在200℃至600℃、优选300℃至500℃的温度下以及150mbar至10bar、优选1.0bar至3.0bar的绝对压力下进行此反应。光气的摩尔过量为优选为理论值的20%至400%。

[0040] 本发明方法的步骤(i),通过与骤冷液接触、优选通过注入骤冷液的光气化的气体

粗产物(201)快速冷却和部分液化(“骤冷”)可在现有技术已知的任意所需的设备中进行。合适的方案例如记载于EP 1 403 248 A1中,具体参见附图及第[0017]至[0019]段的相关解释;以及记载于EP 1 935 875 A1中,具体参见第[0015]至[0022]段和第[0033]至[0045]段,但在本发明上下文的范围内,必须确保自在步骤(i)中液化的料流202的异氰酸酯不是骤冷液的组分(参见本发明的步骤(vi))。

[0041] 除了来自步骤(iii)和步骤(v)的骤冷液之外(参见以下的进一步的细节),另外还可使用有机溶剂的新鲜料流作为骤冷液(图2未示出)。优选的溶剂为:氯代芳烃,例如,氯苯、邻-二氯苯、对-二氯苯、三氯苯、相应的氯甲苯或氯二甲苯、氯乙基苯、一氯联苯、 α -氯萘和 β -氯萘;苯甲酸乙酯、;邻苯二甲酸二烷基酯;邻苯二甲酸二异二乙酯(diisodimethyl phthalate);甲苯以及二甲苯。特别优选的溶剂是氯苯以及二氯苯的异构体,非常特别优选邻-二氯苯。此额外的新鲜有机溶剂料流的温度优选为40℃至150℃。然而本发明甚至排除液相202作为骤冷液的仅部分循环(参见本发明的步骤(vi))。其效果是所用的骤冷液最多包含含量不显著的异氰酸酯(来自未在步骤(i)中液化的少量异氰酸酯,其随着气体料流206离开骤冷器A21)。

[0042] 在此方式中,在步骤(i)中得到至少包含骤冷液和异氰酸酯的液相(202)以及至少包含氯化氢和光气的气相(206)。

[0043] 本发明方法的步骤(ii),步骤(i)中得到的气相(206)的部分冷凝可在现有技术已知的任意所需的冷凝器(W23)中进行。冷凝器(W23)可为多级形式,例如为了使用多种冷却介质和/或为了得到多种过程冷凝物性质,其可在过程中任选地在不同点返回。冷凝器(W23)的优选形式是带有滴流液的间接冷却器。可能的形式是,例如,滴流薄膜冷凝器,其中部分冷凝物作为滴流液返回至相同的冷凝器。除了包含氯化氢和光气之外,气相(206)通常还包含残余量的异氰酸酯和骤冷液,这是因为其来自步骤(i)中光气和氯化氢的分离通常进行的不完全。在步骤(ii)使用的冷凝器中,保留在气相(206)中的大部分骤冷液和异氰酸酯被冷凝。这通过使气相(206)冷却而进行,其优选通过温度为120℃至250℃至优选40℃至170℃的冷凝器。步骤(ii)优选用于获得蒸汽,优选6bar的低压蒸汽。

[0044] 得到的冷凝物(208)特别包含溶剂(来自骤冷液)并且因此特别适合作为骤冷液(209)回收。因为其是来自蒸汽形式的料流的冷凝物,所以高沸点物的比例和固体含量的风险均远低于液体粗产物混合物(202)中。因此热交换器(W23)、泵(P23)、用于料流(209)的骤冷喷嘴以及相关的管道中发生污染的趋势实质上低于现有技术中在携带液体粗产物混合物的相对设备部件中发生污染的可能趋势(泵P11、热交换器W11、用于料流(105)的骤冷喷嘴、相关管道)。

[0045] 除了在步骤(i)中得到的气相(206)外,

[0046] (a) 在步骤(ii)中得到的冷凝物(208)的一部分(219)或

[0047] (b) 溶剂料流(220)或

[0048] (c) 料流(a)(219)和料流(b)(220)

[0049] 也可通入冷凝器(W23)。因此促进了蒸汽的冷凝,传热表面均匀润湿,避免了附着物或附着物被清洗掉,和/或实现吸附作用。

[0050] 在工艺方面,冷凝器(W23)优选与蒸汽和液相并流运行,从而允许高蒸汽速度和小设备尺寸。然而,还可配置为逆流,特别是为了实现多于一个的理论分离器级段,以便使排

出的蒸汽料流(207)中的异氰酸酯的比例最小化。

[0051] 在步骤(iv)中得到的冷凝物(208)从冷凝器中移出,如果需要则通过泵(P23)输送,并在步骤(iii)中作为骤冷液(209)用作骤冷阶段(步骤(i))。在合适的设备设置下(确保液体自由流出),则可省略泵。如果需要,料流(208)可在用作骤冷液(209)之前通过额外的冷却介质进一步冷却。优选在30℃至170℃的温度下,将骤冷液(209)引入与气体产物料流(201)接触、优选注入至气体产物料流(201)。使用浓缩物(208)作为骤冷液代替现有技术中的骤冷液(105)。换言之,在本发明的方法中不必使用在骤冷区(A21)中液化的大部分粗产物作为骤冷液。因此避免了如上所述的现有技术中的相关的缺点。特别地,不需要具有潜在污染趋势的骤冷冷却器W11和相关的循环泵(P11)。通过完全省去将骤冷区(A21)中液化的粗产物混合物或由液体粗产物混合物的快速蒸发形成的蒸汽(具有显著的异氰酸酯含量)的冷凝物再循环至骤冷器中,降低了在管道和在骤冷区本身形成沉积物的趋势以及产物的分解。

[0052] 本发明方法的步骤(iv),步骤(ii)中的气相(206)的未冷凝部分(207)的至少部分液化优选在具有至少一个分离器级段的洗涤塔(A22)中进行,至少一种溶剂料流进料至洗涤塔(A22)中作为洗涤液。特别优选地,洗涤塔(A22)的气体顶部料流(212)在冷凝器(W22)中冷凝,且由此得到的冷凝物(213)返回洗涤塔(A22)中作为额外的洗涤液。用于步骤(iv)的合适的洗涤塔(A22)记载于例如Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th Edition, McGraw-Hill, Chapter 14, "Gas Absorption and Gas-Liquid System Design"。用于步骤(iv)的优选的溶剂为氯代芳烃,例如,氯苯、邻-二氯苯、对-二氯苯、三氯苯、相应的氯甲苯或氯二甲苯、氯乙基苯、一氯联苯、 α -氯萘和 β -氯萘;苯甲酸乙酯;邻苯二甲酸二烷基酯;邻苯二甲酸二异二乙酯;甲苯以及二甲苯。特别优选的溶剂是氯苯以及二氯苯的异构体,非常特别优选邻-二氯苯。至少一种溶剂料流可由新鲜溶剂组成。然而,还可使用过程中回收的含溶剂的料流。

[0053] 在一个实施方案中,恰好一种溶剂料流(不同于(213))进料至洗涤塔(A22)。

[0054] 在另一个实施方案中,溶剂料流(210)自分离器级段上方进料至洗涤塔(A22),其中多个分离器级段存在于最高分离器级段的上方。如果使用回收的含溶剂的料流代替新鲜溶剂作为溶剂料流(210),则必须确保其包含待分离的异氰酸酯的量不多于100ppm质量,基于溶剂料流(210)的总质量计,以避免形成分解产物。

[0055] 替代此实施方案或者与此实施方案结合,溶剂料流(211)可自分离器级段下方至洗涤塔(A22),其中多个分离器级段存在于最低分离器级段的下方。如果使用回收的含溶剂的料流代替新鲜溶剂作为溶剂料流(211),则对异氰酸酯最大含量的要求不如料流(210)的情况严格。由于料流(210)——必须基本上不含异氰酸酯——对与处于气态的洗涤塔顶部产物料流的气-液平衡的直接贡献,所以在料流(210)中可允许的异氰酸酯含量远低于料流(211)中的异氰酸酯含量。因此溶剂料流(211)可包含最高达20质量%的异氰酸酯,基于溶剂料流(211)的总质量计。

[0056] 相比于现有技术,在本发明方法的步骤(ii)中使用冷凝器具有以下作用:进料至洗涤塔的总体积料流相对较小(即仅为无步骤(ii)的相应气体料流的30%至80%),包含相当少的异氰酸酯(即优选0质量%至5质量%、特别优选10ppm质量至0.5质量%,每种情况均基于料流206的总质量计)以及较低的温度(即优选40℃至170℃)。如果合适地选择冷凝器W23

的冷凝温度(例如60℃),则与图1所示的现有技术相比(207相比于106)进料至洗涤塔的蒸汽料流的体积降低约55%并且在异氰酸酯的存在量的方面降低约1000倍。

[0057] 因此,在本发明在步骤(iv)中可使用小直径的洗涤塔并且使用少数量的分离器级段数。此外,降低的温度和通入洗涤塔的气相中骤冷液的相关较低含量使得需要较低功率的洗涤塔的冷凝器。上述较小的设备尺寸增加了此方法的经济性。由于较高的冷凝温度水平,从洗涤塔的冷凝器(W22)移至步骤(ii)的冷凝器(W23)的冷却能力可用于获得蒸汽,优选6bar的低压蒸汽。

[0058] 与现有技术相比,在洗涤塔(A22)中必须使用较少的洗涤液,这是因为进料至其中的蒸汽流(207)已包含较少的异氰酸酯。根据现有技术,将全部洗涤液通过洗涤塔的底部输送至骤冷区,并且因此决定了在骤冷区底部移出的液化的粗产物混合物的溶剂含量。因此,在本发明的方法中,较少量的洗涤液允许液体粗产物中的较低的溶剂含量,并因此在步骤(vi)的后处理方面有明显更低的输出,而与现有技术相比未降低步骤(vi)的纯化作用(即气体流中异氰酸酯含量的减少)。由于本发明的方法,降低了循环溶剂的量和所需的电动泵送能力,这表述为节能。

[0059] 除了液相(215)之外,在步骤(iv)中还形成气体料流(214)。此气体流基本上由氯化氢气体、化学计量过量的光气、其他的气体例如氮气和一氧化碳以及少量的溶剂组成。优选对此气体产物流进行进一步的后处理,其中溶剂、过量光气和得到的氯化氢气体通常相互分离。出于经济性原因,优选将溶剂和过量光气(已相互分离)再次进料到反应中。氯化氢可供给到多种可能的应用中,例如,乙烯至二氯乙烯的氧氯化或将氯再次进料至异氰酸酯过程的回收过程。此回收过程包括根据例如Deacon过程的氯化氢的催化氧化、气体氯化氢的电解以及氯化氢水溶液(盐酸)的电解。

[0060] 如果需要,将在步骤(iv)中得到的液相(215)通过泵(P22)输送并且在步骤(v)中同样用作步骤(i)中的骤冷液(216)。在设备设置合适的情况下(确保液体自由流出),则可省略泵。如果需要,则料流(215)可在用作骤冷液(216)之前通过额外的冷却介质进一步冷却。优选在30℃至150℃的温度下,将骤冷液(216)引入与气体产物流(201)接触、优选注入至气体产物流(201)。因此,在一个实施方案中,将步骤(iii)的骤冷液和步骤(v)的骤冷液在步骤(i)中相互独立地(209,216)引入、优选注入光气化的气体粗产物(201)中。优选地,因此将骤冷液(216)在来自步骤(iii)的骤冷液(209)的上方引入、优选注入气体粗产物流(201)。这是因为,由于在本发明的方法中包含于蒸气(206)中的大部分异氰酸酯已在冷凝器(W23)中分离,所以如上所述,步骤(iv)中得到的液相(215)——其用作骤冷液216——的异氰酸酯含量降低。因为骤冷液中的异氰酸酯,特别是在骤冷区的最上部的高温下,导致不期望的副产物的生成增加,所以有利的是将料流(216)分别进料至骤冷区以及相对于气体流的料流(209)的上游。与现有技术(图1)相比,在本发明方法中与(116)相比的(216)的降低的异氰酸酯的含量允许有利的较少副产物的生成。然而,原则上(未示于图2)还可将料流(208)和(215)结合,并使它们一起作为骤冷液流与气体粗产物流(201)接触、优选注入气体粗产物流(201)中。这优选通过将冷凝物流(208)通入其中放置有液相(215)的洗涤塔(A22)的底部进行。然后将结合的骤冷液流从洗涤塔移出并用于步骤(i)中。在此实施方案中可省略泵(P23)。

[0061] 本发明方法的步骤(vi),对步骤(i)中得到液相(202)的后处理可通过现有技术已

知的任意方法进行。在本发明的方法中,不需要将料流(202)部分循环到骤冷区(A21);因此可省略潜在地容易受到污染的循环泵(P11)和骤冷冷却器(W11)。由于产物仅通过骤冷器一次,其经受较短时间的热应力,这减少了副产物的生成。因为图1中的骤冷器底部同时起到用于大循环泵(P11)的泵接收器的作用,而不带有循环泵或带有基本上更少产物的排出泵的图2方法中的骤冷区底部的滞留区(hold-up)可做得更小,这进一步减少了骤冷区底部产物(202)的停留时间并因此减少了副产物的生成。液体粗产物混合物流(202)实质上包含异氰酸酯、溶剂(来自骤冷液)和少量未反应的光气。然后将液体粗产物混合物流通过蒸馏——通常以多个步骤——供给至后处理中,由此分离出溶解的光气和溶剂。这一通过蒸馏对粗异氰酸酯进行的后处理可通过通常已知的方法进行。实例记载于EP-A-1 413 571、US 2003/0230476 A1(TDI)以及EP 0289 840 B1(HDI、IDPI和H12-MDI)。

[0062] 此外,本发明的方法与现有技术相比还具有以下优点:

[0063] 与现有技术(图1)不同,在本发明的方法中(图2)获得了额外的自由度:如上所述,在现有技术的方法中,当选择骤冷区出口处的物料流的温度时,有必要平衡是,一方面低热产物应力和待纯化并回收的蒸汽料流的低溶剂和异氰酸酯含量(低温为正向),以及另一方面低氨基甲酰氯的生成和产物后处理中的低能量需求(高温为正向)。另一方面,在本发明的方法中,可相互独立地选择骤冷器底部温度和洗涤塔入口温度。因此减少了氨基甲酰氯的生成,并且在产物的后处理中节省了能量(蒸馏塔进料的预加热),同时由于产物仅通过骤冷区一次,因此就时间而言降低了产物的热应力,并且蒸汽流中的更高的溶剂和异氰酸酯含量不会使得洗涤塔更大、更复杂。

[0064] 在同样的骤冷器底部温度下,图2的冷凝器(W22)的降低冷凝的能力“仅”“移至”新的冷凝器(W23);然而,由于(W23)中的更高的工艺方面的温度水平,该设备可建造得更小并且可更好地用于工艺料流的加热整合连接。由于更高的工艺方面的温度水平,冷却能力还可部分用于生成低压料流。对骤冷器冷却器来说同样如此:省略的骤冷器冷却器(W11)的冷却能力“仅”“移至”新的冷凝器(W23),但由于因工艺方面的冷凝和在工艺方面在(W23)中更高的温度变化所产生的更高的热传递,该设备同样可造得更小并且可更好地用于工艺料流的加热整合连接。

[0065] 在图1的方法中,洗涤液(110)的量决定了在骤冷器底部的液体粗产物混合物(102)中的溶剂的含量。更低的溶剂浓度降低了产物后处理所需的输出并且因此在能量和设备方面是有利的。然而,在洗涤塔(A12)中为获得充分的异氰酸酯洗涤所需溶剂的量限制了液体产物混合物(103)中的期望的溶剂含量的降低的下限。此限制特别地在液体产物混合物(103)中的低溶剂含量下奏效。在图2的本发明的方法中,液体粗产物混合物中的远远更低的溶剂含量是可能的,这是因为洗涤塔入口的异氰酸酯的含量已经实质上更低,并且因此与现有技术(图1)相比为保留异氰酸酯所需的洗涤液更少。

[0066] 根据现有技术(图1),为了保持骤冷区底部温度恒定,通常主动控制从骤冷器底部返回至骤冷器的液体粗产物混合物的入口的温度。特别在反应区负载量变化的情况下,骤冷器底部温度会发生不期望的变化。在图2的本发明的过程中,根据气液平衡,从骤冷器中以蒸汽形式移出的蒸汽料流根据基气-液平衡随着骤冷器底部温度的增加而增加。因此,当(W23)中的冷凝温度未变时,以液体形式排出的冷凝物的量自动增加,所述冷凝物作为骤冷液返回并且抵消了骤冷器底部温度的增加,而无需主动控制。因此,本发明的方法显示出有

利的、自调节(基于热力学)动态操作特性。

实施例

[0067] 通过过程模拟再现图1(比较-实施例1)和图2(本发明-实施例2)的方法。在两种情况下,在(A11)或(A21)的上游反应区(图中未示出)的入口,其唯一的出口料流是气体粗产物流(101)或(201),所使用的气体原料混合物具有以下的主要成分组成(已忽略少量副产物):

[0068]

光气	76质量%
TDA异构体	24质量%
温度	400℃
压力	1400mbar(绝对值)

[0069] 实施例2中的进入洗涤塔的蒸汽流(207)的体积比实施例1(106)中的小55%,且实施例2中的洗涤塔(A22)可以配置为具有比实施例1(A12)中小30%的直径。

[0070] 进入到洗涤塔(A22)的蒸汽流(207)包含的异氰酸酯的量比进入到洗涤塔(A12)的蒸汽流(106)中所包含的异氰酸酯的量小约1000倍。因此,与实施例1相比,洗涤塔(A22)的操作所必需的洗涤液的量,以及因而粗产物混合物(202)中的溶剂的浓度,可大幅度地降低,而与(114)相比不增加待后处理的光气/氯化氢混合物(214)中的异氰酸酯的含量。

[0071] 在图2的本发明的实施例中,与实施例1(图1,W11和W12的面积总和)相比,所讨论的此过程段所必需的热交换器表面(W23和W22的面积总和;作为设备成本的量度)降低了40%:尽管在两种变型中必须的冷却能力相当,但是在工艺方面在W23中进行的冷凝操作意味着其传热系数比在W11中的大,其中在工艺方面存在液体料流。在冷却剂方面,液体冷却剂用于所讨论的所有热交换器中。

[0072] 在本发明的实施例中(图2),P23的必需的泵送能力仅为实施例1的相应的泵P11(图1)的15%,这在投资和运行成本方面尤其有利。

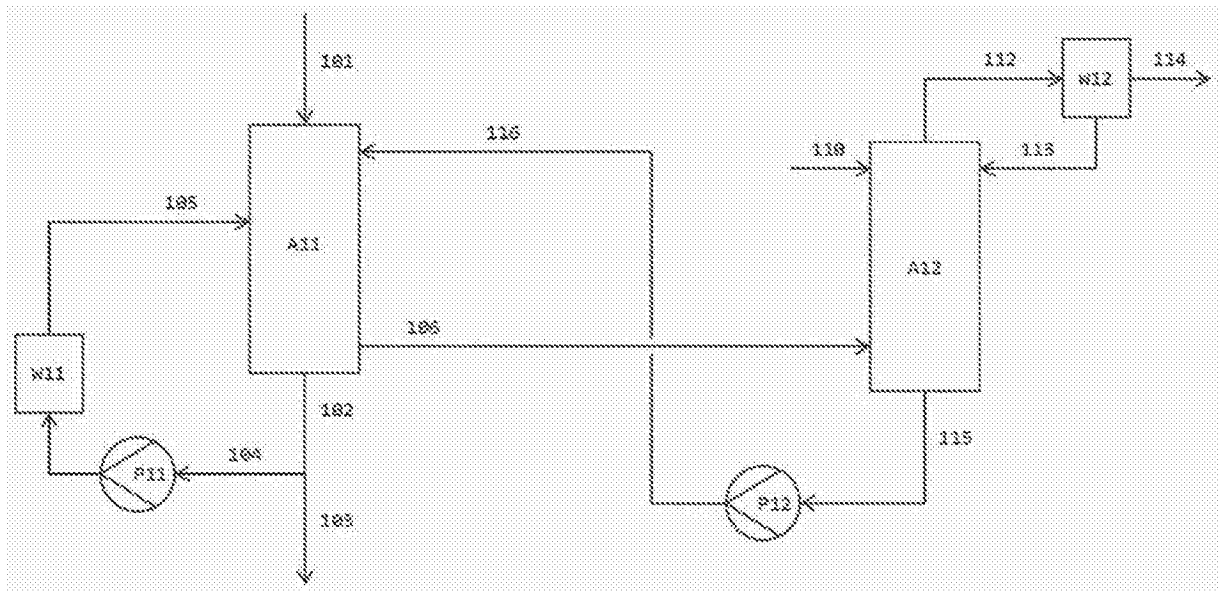


图1

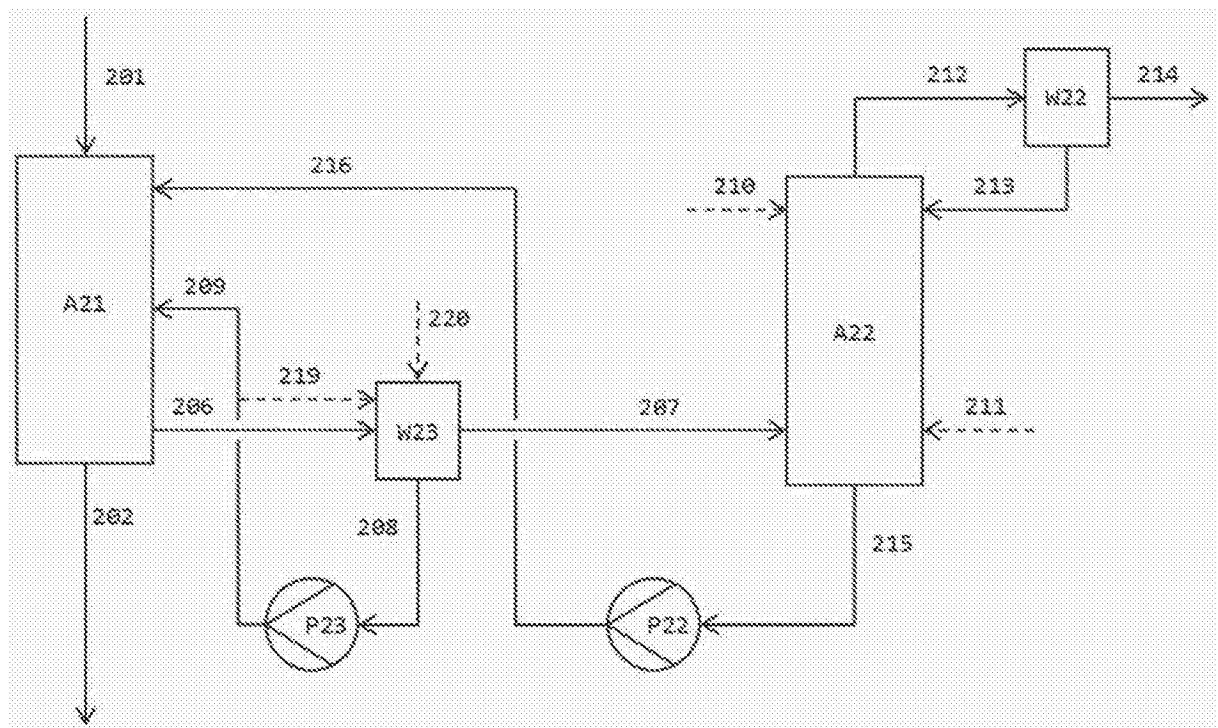


图2