(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0120945
(43) 공개일자 2012년11월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 263/04 (2006.01) *B01D 3/00* (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7021646
(22) 출원일자(국제) 2011년01월18일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년08월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/050557
(87) 국제공개번호 WO 2011/089098
국제공개일자 2011년07월28일
(30) 우선권주장
10151089.9 2010년01월19일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
바스프 에스이
독일 루드빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우: 67056)
(72) 발명자
보크 미첼
독일 67152 루퍼츠베르그 세인트-마르틴-슈트라쎄 29
프란츠케 악셀
독일 68161 만하임 이플란트슈트라쎄 15
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김성기

전체 청구항 수 : 총 13 항

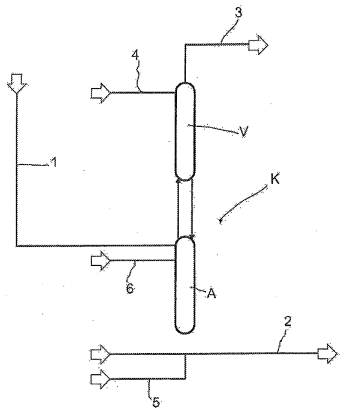
(54) 발명의 명칭 **카르바메이트의 열적 분열에 의한 이소시아네이트의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 카르바메이트의 열적 분열에 의해, 그리고 상응하는 이소시아네이트 및 상응하는 알콜을 포함하는, 카르바메이트 분열로부터 유래된 반응 혼합물의 증류 분리에 의해 이소시아네이트를 제조하는 방법으로서,

증류는 농축 섹션(V) 및 스트립핑 섹션(A)을 갖는 컬럼(K)에서 비활성 용매 중에 수행하고, 카르바메이트(1)는 농축 섹션(V)과 스트립핑 섹션(V) 사이에 도입되고 이소시아네이트는 바닥부 스트림(2)의 구성성분으로서 배출되며 알콜은 컬럼(K)으로부터 오버헤드 스트림(3)의 구성성분으로서 배출되고, 카르바메이트 분열의 작동 조건 하에 이소시아네이트의 비등점과 알콜의 비등점 사이의 비등점을 갖는 중간 보일러는 비활성 용매로서 사용되며, 농축 섹션(V)의 상부 영역에서 외부 런백(4)의 총 중량을 기준으로 > 95 중량%의 순도의 액체 형태로 외부 런백(4)으로서 그리고 하나 이상의 지점에서 스트립핑 섹션(A) 내로 기체상 초가열된 스트림(5)으로서 공급되는 것인 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자
바우만 로버츠
독일 68529 만하임 쾨르너슈트라쎄 42

슈트뢰퍼 에크하르트
독일 68163 만하임 칼-쿤츠-베그 9

특허청구의 범위

청구항 1

카르바메이트의 열적 분열(thermal dissociation)에 의해, 그리고 상응하는 이소시아네이트 및 상응하는 알콜을 포함하는, 카르바메이트 분열로부터 유래된 반응 혼합물의 증류 분리에 의해 이소시아네이트를 제조하는 방법으로서,

증류는 농축 섹션(enrichment section)(V) 및 스트립핑 섹션(stripping section)(A)을 갖는 컬럼(K)에서 비활성 용매 중에 수행하고, 카르바메이트(1)는 농축 섹션(V)과 스트립핑 섹션(A) 사이에 도입되고 이소시아네이트는 바닥부 스트림(2)의 구성성분으로서 배출되며 알콜은 컬럼(K)으로부터 오버헤드 스트림(3)의 구성성분으로서 배출되고, 카르바메이트 분열의 작동 조건 하에 이소시아네이트의 비등점과 알콜의 비등점 사이의 비등점을 갖는 중간 보일러(intermediate boiler)는 비활성 용매로서 사용되며, 농축 섹션(V)의 상부 영역에서 외부 런백(4)(ru nback)의 총 중량을 기준으로 > 95 중량%의 순도의 액체 형태로 외부 런백(4)으로서 그리고 하나 이상의 지점에서 스트립핑 섹션(A) 내로 기체상 초가열된 스트림(5)으로서 공급되는 것인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 대기 압력 하에 70 내지 350℃의 범위에 있는 비등점을 갖는 비활성 용매가 사용되는 것인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 100 내지 250℃의 범위에 있는 비등점을 갖는 비활성 용매가 사용되는 것인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 알콜은 지방족 모노히드록시 알콜, 특히 메탄올, 부탄올, 이소부탄올, 메톡시에탄올, 부톡시에탄올 또는 2-메톡시-1-프로판올인 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 있어서, 컬럼(K)의 스트립핑 섹션(A)은 강하 경막 증발기(falling film evaporator)로서 구성되는 것인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 컬럼(K)의 스트립핑 섹션(A)은 사이에 정렬된 분배기에 의해 직렬로 연결된 복수의 강하 경막 증발기를 보유하는 것인 방법.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 직렬로 연결된 하나 이상의 강하 경막 증발기는 촉매적으로 코팅되는(catalytically coated) 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 있어서, 비활성 용매(6)는 카르바메이트(1)에 대한 공급점에서 컬럼(K) 내로 공급되는 것인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 카르바메이트(1)에 대한 공급점에서 컬럼(K) 내로 스트림(6)으로서 공급되는 비활성 용매는 농축 섹션(V)의 상부 영역에 외부 런백(4)으로서 그리고 스트립핑 섹션(A) 내로 기체상 초가열된 스트림(5)으로서 중간 보일러로서 공급되는 것과 동일한 물질을 포함하는 것인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 항에 있어서, 카르바메이트에 상응하는 알콜을 포함하는 오버헤드 스트림(3)은 기체 형태로부터 배출되고 배출된 직후 켄칭되는 것인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 하나의 항에 있어서, 카르바메이트의 분열에서 형성된 이소시아네이트의 50% 내지 100%는 바닥부를 통해 배출되는 것인 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 하나의 항에 있어서, 카르바메이트의 분열은 210 내지 400℃의 범위에 있는 작동 온도에서 수행하는 것인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제4항 또는 제8항 내지 제9항 중 어느 하나의 항에 있어서, 로드 트레이(Lord tray)는 컬럼(K)의 스트립핑 섹션(A)에서 레지던스 트레이(residence tray)로서 사용되는 것인 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 카르밤산 에스테르 또는 우레탄이라고도 칭하는 카르바메이트의 열적 분열(thermal dissociation)에 의해 이소시아네이트를 제조하는 공정(방법)에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 카르바메이트의 분열은 이소시아네이트를 제조하는 포스겐 무함유 공정으로서 점차적으로 중요해지고 있다. 카르바메이트의 분열을 공업적으로 수행하기 위한 각종 장치, 특히 컬럼(EP 0 795 543의 것), 유동층 반응기(EP 555 628 및DE 199 07 648의 것), 강하 경막(falling film) 증발기 또는 박막 증발기(EP 0 092 738의 것)가 제안되어 있다. 카르바메이트의 분열은 액체 상에서 또는 기체 상에서 수행할 수 있다.

[0003] 카르바메이트의 열적 분열에서의 문제점은 분열 생성물들 간의 추가 반응 또는 분열 생성물과 출발 물질의 추가 반응에 의해 형성되는 고분자량 부산물의 형성에 있다. 이러한 부산물은 장치내 침적물을 초래할 수 있고, 이로써 연속적인 작동을 제한할 수 있으며, 그리고 수율의 감소를 초래할 수 있다. 그 부산물은 모노우레탄(세미카르바메이트, 즉 우레탄 작용기와 이소시아네이트 작용기를 포함하는 2작용성 화합물, 비스우레탄의 분열에서의 중간체)들 간의 반응에 의해 형성된다.

[0004] 이러한 문제점들을 해소하기 위해서, 카르바메이트 분열 기체 중의 분열 생성물 이소시아네이트 및 알콜은 가능한 신속하게 서로 분리되어야 한다.

[0005] 또한, 분열의 과정 중에 역반응 및 추가 반응의 문제점은 용매의 존재 하에 카르바메이트 분열을 수행함으로써 감소되는 것으로 공지되어 있는데, 이는 이소시아네이트와 알콜의 역반응(우레탄화) 및 또한 추가 반응의 반응 속도가 용매의 유형 및 용매에 의한 희석에 따라 좌우되는 것으로 공지되어 있기 때문이다. 예를 들면, 문헌 [J.H. Saunders and K.C. Frisch: Polyurethanes, Chemistry and Technology, 1962, p. 146, Table 10]은 다양한 용매의 존재 하에서 이소시아네이트와 알콜의 반응성에 관한 정보를 부여한다.

[0006] 비활성 용매에 의한 카르바메이트 분열 생성물의 희석은 고분자량 후속 생성물의 형성을 억제하고, 동시에 용매는 부수적인 성분을 제거하는 작용을 하며, 장치의 오염을 감소시킨다.

[0007] EP-B 0 795 543에는 카르바메이트의 열적 분열에 매우 적합한 용매가 기술되어 있으며, 그 용매는 한정된 비등점 또는 다른 좁은 비등점을 갖고, 열 안정한 액체의 증류 분획으로서 얻어지며, 그리고 페녹시바이페닐의 오르토, 메타 및 파라 이성질체로 이루어진 군으로부터 선택된다. 컬럼에서 카르바메이트의 열적 분열에서 그러한 용매의 사용은 반응 섹션에서 동일한 분열 성능 및 미변화된 평균 온도에서 컬럼의 바닥부에서의 온도를 감소시키는 것을 가능하게 하고, 이의 결과로서 컬럼의 액체 상에서 부산물 및 분해 생성물의 형성은 현저히 감소하게 된다. 이러한 공정의 단점은 컬럼의 정상부에서 런백(runback)이 크게 알콜을 포함한다는 점 및 페녹시바이페닐이 상업적으로 구입하기 어려우므로 비싸다는 점이다.

[0008] 또한, 우레탄 형성의 속도는 억제제의 첨가에 의해 감소될 수 있는 것으로 공지되어 있다. 우레탄 형성에 대한

억제제로는 예를 들면 염산, 염화벤질 또는 p-톨루엔설폰산이 있다(참조. Ortel: Polyurethane, 2nd edition, 3.4.2, p. 92).

발명의 내용

[0009] 상기 내용을 고려하여, 본 발명의 목적은 상응하는 카르바메이트의 열적 분열에 의해 방향족 또는 지방족 이소시아네이트를 제조하는 공정을 제공하는 것이고, 그 공정은 가능한 오염을 거의 야기하는 일 없이 저 농도의 부산물 및 고 수율을 수행한다.

[0010] 그 목적은 카르바메이트의 열적 분열(thermal dissociation)에 의해, 그리고 상응하는 이소시아네이트 및 상응하는 알콜을 포함하는, 카르바메이트 분열로부터 유래된 반응 혼합물의 증류 분리에 의해 이소시아네이트를 제조하는 공정에 의해 달성되고, 여기서 증류는 농축 섹션(enrichment section) 및 스트립핑 섹션(stripping section)을 갖는 컬럼에서 비활성 용매 중에 수행하고, 카르바메이트는 농축 섹션과 스트립핑 섹션 사이에 도입되고 이소시아네이트는 바닥부 스트림의 구성성분으로서 배출되며 알콜은 컬럼으로부터 오버헤드 스트림의 구성성분으로서 배출되고, 카르바메이트 분열의 작동 조건 하에 이소시아네이트의 비등점과 알콜의 비등점 사이의 비등점을 갖는 중간 보일러(intermediate boiler)는 비활성 용매로서 사용되며, 농축 섹션의 상부 영역에서 외부 런백(runback)의 총 중량을 기준으로 > 95 중량%의 순도의 액체 형태로 외부 런백으로서 그리고 하나 이상의 지점에서 스트립핑 섹션 내로 기체상 초가열된 스트림으로서 공급된다.

[0011] 카르바메이트 분열 기체를 희석하고 이로써 부수적인 성분의 형성을 감소시키기 위한 비활성 용매의 첨가는 공지되어 있다. 비활성이란 항상 용매가 공정 조건 하에 반응 혼합물의 성분들과 반응하지 않는다는 것을 의미한다.

[0012] 중간 보일러이고, 즉 작동 조건 하에 이소시아네이트의 비등점과 알콜의 비등점 사이의 비등점을 갖고 또한 고순도, 즉 > 95 중량%의 순도로 사용되는 비활성 용매의 첨가는 알콜을 포함하는 런백 없이 컬럼의 정상부에서 고순도로 카르바메이트에 상응하는 알콜을 얻는 것을 가능하게 하는 것으로 밝혀졌다. 감소되거나 배제되는 컬럼내 액체 런백 중 알콜 존재의 결과로서, 농축 섹션에서 카르바메이트로부터 유래된 분열 생성물의 역반응이 지연된다. 다른 한편으로는, 런백이 순수 알콜에 의해 생성되었다면, 농축 섹션은 알콜의 농도를 증가시켰을 것이다. 그러나, 분열 생성물 이소시아네이트 및 알콜의 방향으로 평행의 최대한 이동을 달성하기 위해서, 그 알콜은 가능한 신속하게 그 시스템으로부터 제거되어야 한다. 따라서, 더구나, 반응을 지연시키기 위해서 농축 섹션에서 빈 튜브 부피의 5% 미만의 보유량을 갖는 저압 강하 고성능 팩킹(low-pressure-drop-performance packing)을 사용하는 것이 유리하다.

[0013] 주로 카르바메이트 분열은 컬럼의 스트립핑 섹션에서 일어난다.

[0014] 반응은 강한 흡열성이다. 반응은 역혼합 거의 없이 짧은 체류 시간(residence time)으로 수행해야 한다.

[0015] 선택된 분열 온도가 매우 높다면, 예를 들면 300℃ 이상이라면, 스트립핑 섹션은 직렬로 연결된 하나 이상의 강하 경막 증발기를 포함할 수 있다. 그러나, 분열 온도가 너무 낮다면, 예를 들면 300℃ 미만이라면, 표적 전환율을 달성하기 위해서 레지던스 트레이(residence tray)를 사용하는 것이 바람직하다.

[0016] 그러므로, 카르바메이트 분열이 수행되는 컬럼의 스트립핑 섹션은 강하 경막 증발기로서 또는 레지던스 트레이로서 구성되는 것이 바람직하다.

[0017] 레지던스 트레이로서, 예를 들면 터널 트레이, 토르만(Thormann) 트레이 또는 로드(Lord) 트레이, 바람직하게는 로드 트레이, 예를 들면 EP 1492475B1에 기술된 것을 선택하는 것이 가능하다. 그 트레이들은 또한 흡열 반응에 추가적인 에너지를 제공하기 위해서 스팀에 의해 아래로부터 가열될 수도 있다.

[0018] 스트립핑 섹션은 원하는 카르바메이트 분열 정도, 일반적으로 사용된 카르바메이트의 99% 이상이 바닥부 기화기에서 달성되도록 치수화되는 것이 바람직하다.

[0019] 공명 시간을 증가시키기 위해서, 분배기를 통해 다음의 강하 경막 증발기로 재분배되는 일련의 강하 경막 증발기가 또한 가능하다.

[0020] 직렬로 연결된 하나 이상의 강하 경막 증발기 또는 레지던스 트레이는 촉매적으로 코팅될 수 있는 것이 유리하다.

[0021] 레지던스 트레이 또는 특히 로드 트레이가 사용된다면, 부동화 불균일 촉매 또는 현탁된 촉매가 트레이 상에 사

용될 수 있다.

[0022] 카르바메이트 분열은, 특히 210℃ 내지 400℃ 범위에 있는 온도에서 수행된다.

[0023] 본 발명의 공정에서, 그 분열을 위해서 통상적인 카르바메이트(또한 카르밤산 에스테르 또는 우레탄이라고도 칭함), 바람직하게는 비스카르바메이트를 사용하는 것이 가능하다. 이들 카르바메이트는 보통 아민, 바람직하게는 디아민 또는 폴리아민, 보다 바람직하게는 디아민과 우레아 및 하나 이상의 알콜과의 일반적으로 공지된 반응에 기초한다.

[0024] 상응하는 카르바메이트를 형성하는 디아민 또는 폴리아민과 카보네이트의 반응은, WO 2009/115538에 기술된 바와 같이 염기로서 알콕사이드의 존재 하에 수행하는 것이 바람직하다.

[0025] 카르바메이트를 제조하기에 적합한 알콜은 기본적으로 모든 지방족 알콜이다. 최적 분리를 보장하도록 이소시아네이트의 비등점과는 충분히 상이한 비등점을 지닌 알콜을 선택하는 것이 바람직하다. 카르바메이트를 제조하기 위해서, 분자 당 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 지방족 모노히드록시 알콜, 즉 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올 및/또는 이소부탄올을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 한 이상의 산소 헤테로원자를 갖는 알콜, 특히 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-프로폭시에탄올, 2-부톡시에탄올, 2-메톡시-1-프로판올 및/또는 1-메톡시-2-프로판올을 갖는 알콜이 바람직하다.

[0026] 아민으로서는, 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔디아민(TDA), 2,2'-, 2,4'- 및/또는 4,4'-디아미노디페닐메탄(MDA) 및/또는 고급 동족체(폴리페닐렌폴리메틸렌폴리아민, pMDA), 1,6-헥사메틸렌디아민(HDA), 1-아미노-3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸시클로헥산(이후에는 또한 이소포론디아민, IPDA), 1,5- 및/또는 1,8-디아미노나프탈린, 4,4'-디아미노디페닐, 1,3- 및/또는 1,4-디아미노벤젠, 2,4- 및/또는 2,6-헥사히드로톨루엔디아민 및/또는 4,4'-, 2,4'- 및/또는 디시클로헥실메탄디아민을 사용하는 것이 바람직하다. 사용된 아민의 구조는 열적 분열후 얻어질 수 있는 이소시아네이트의 구조를 결정한다. 사용된 우레탄은 아민 성분으로서 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔디아민(TDA), 2,2'-, 2,4'- 및/또는 4,4'-디아미노디페닐메탄(MDA) 및/또는 고급 동족체(폴리페닐렌폴리메틸렌폴리아민, pMDA), 1,6-헥사메틸렌디아민(HDA), 이소포론디아민(IPDA) 및/또는 1,5-디아미노나프탈린 및 알콜로서 메탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 또는 특히 이소부탄올 또는 2-메톡시에탄올을 기초로 하는 것이 특히 바람직하다.

[0027] 따라서, 분열을 위해서 다음의 디우레탄 또는 폴리우레탄: 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔디이소부틸우레탄, 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔디메톡시에틸우레탄, 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔디프로필우레탄, 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔디메틸우레탄, 1,5-나프탈렌디이소부틸우레탄, 1,5-나프탈렌디메톡시에틸우레탄, 1,5-나프탈렌디프로필우레탄, 1,5-나프탈렌디메틸우레탄, 4,4'-, 2,4'- 및/또는 2,2'-디페닐메탄디이소부틸우레탄, 4,4'-, 2,4'- 및/또는 2,2'-디페닐메탄디메톡시에틸우레탄, 4,4'-, 2,4'- 및/또는 2,2'-디페닐메탄디프로필우레탄, 4,4'-, 2,4'- 및/또는 2,2'-디페닐메탄디메틸우레탄, 폴리페닐렌폴리메틸렌폴리메톡시에틸우레탄, 폴리페닐렌폴리메틸렌폴리메틸우레탄, 폴리페닐렌폴리메틸렌폴리프로필우레탄, 폴리페닐렌폴리메틸렌폴리이소부틸우레탄, 1,6-헥사메틸렌디이소부틸우레탄, 1,6-헥사메틸렌디메톡시에틸우레탄, 1,6-헥사메틸렌디프로필우레탄, 1,6-헥사메틸렌디메틸우레탄, 이소포론디이소부틸우레탄, 이소포론디메톡시에틸우레탄, 이소포론디프로필우레탄 및/또는 이소포론디메틸우레탄을 사용하는 것이 특히 바람직하고, 또한 언급된 우레탄들의 혼합물도 그 분열에 사용될 수 있다.

[0028] 상응하는 디우레탄의 열적 분열에 의해 다음의 이소시아네이트: 톨릴렌 2,4- 및/또는 2,6-디이소시아네이트(TDI), 2,2'-, 2,4'- 및/또는 4,4'-디이소시아네이토디페닐메탄(MDI), 폴리페닐렌폴리메틸렌 폴리이소시아네이트(pMDI), 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트(HDI), 1-아미노-3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸시클로헥산(이소포론디이소시아네이트, IPDI) 및/또는 1,5-디이소시아네이토나프탈렌(NDI)을 제조하는 것이 특히 바람직하다.

[0029] 비활성 용매로서는, 정상 조건 하에 70 내지 350℃의 범위에 있는 비등점을 갖는 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

[0030] 비활성 용매는 100℃ 내지 250℃의 범위에 있는 비등점을 갖는 중간 보일러를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0031] 적합한 비활성 용매로는 특히 테트랄린, 디필(diphyl)(바이페닐 및 디페닐 에테르의 혼합물), 디페닐 에테르, 이성질체 벤질톨루엔, 이성질체 디벤질톨루엔, 디벤질 에테르, 이성질체 트리클로로벤젠, 이성질체 디클로로톨루엔, 이성질체 디에틸톨루엔, 이성질체 디에틸벤젠, 이성질체 디프로필벤젠, 이성질체 디이소프로필벤젠 및/또는 이성질체 테트라메틸벤젠이 있다.

[0032] 바람직한 실시양태에서, 비활성 용매는 분열로 공급되는 카르바메이트에 대한 공급점에서 추가로 도입된다. 그

용매는 액체 형태로, 이슬 형태로(바로 전부 기화됨) 또는 바람직하게는 기체 형태로 도입될 수 있다.

[0033] 이는 농축 섹션에 대하여 외부 런백으로서 그리고 스트립핑 섹션의 하부 영역에서 기체 초가열된 스트림으로서 액체 형태로 공급되는 것과 동일한 용매인 것이 바람직하다. 게다가, 이슬 형태 또는 초가열된 스트림은 복수의 지점에서 컬럼의 스트립핑 섹션 내로 도입될 수 있다.

[0034] 농축 섹션으로부터 배출되는 증기는 켄칭되는 것이 바람직하다.

[0035] 본 발명에 따르면, 또한 켄칭된 증기는 순수 알콜로 구성되는 것이 아니라 그 대신 용매의 10 내지 95 부피%, 바람직하게는 용매의 50 내지 95 부피%를 포함하는 것도 중요하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하, 본 발명은 도면 및 실시예의 도움으로 예시된다.

[0037] 도 1은 본 발명의 공정을 수행하기 위한 플랜트를 개략적으로 도시한 것이다.

[0038] 분열시키고자 하는 카르바메이트의 스트림(1)은 농축 섹션(V) 및 스트립핑 섹션(A)을 갖는 컬럼(K)의 중간 영역 내로 공급된다.

[0039] 상응하는 이소시아네이트를 포함하는 스트림(2)은 스트립핑 섹션(A)의 바닥부로부터 배출되고 상응하는 알콜을 포함하는 스트림(3)은 농축 섹션(V)의 정상부에서 배출된다.

[0040] 농축 섹션(V)의 상부 영역에서는, 바닥부에서 배출된 이소시아네이트의 비등점과 정상부에서 배출된 알콜의 비등점 사이의 비등점을 갖고 > 95%의 순도를 갖는 중간 보일러를 포함하는 스트림(4)이 액체 형태로 도입된다.

[0041] 스트립핑 섹션(7)의 하부 영역에서는, 기체상 초가열된 중간 보일러를 포함하는 스트림(5)이 도입된다.

[0042] 도면에 도시된 바람직한 실시양태에서, 동일한 중간 보일러의 스트림, 스트림(6)은 분열시키고자 하는 카르바메이트, 스트림(1)과 함께 컬럼(K)의 중간 영역 내로 추가적으로 도입된다.

[0043] **실시예**

[0044] **실시예 1a: (본 발명에 따른) 300℃ 이상에서 분열**

[0045] 도 1에 도시된 바와 같은 분열 장치를 사용하였다. 이 장치는 농축 섹션(V)에서 6개의 이론 플레이트 및 스트립핑 섹션(A)에서 1개의 이론 플레이트를 보유하였다. 그 스트립핑 섹션(A)은 수직 튜브 다발을 포함하였다.

[0046] 1,2,4-트리클로로벤젠 중의 톨릴렌 2,4-비스(O-디이소부틸카르마메이트)(스트림 1)의 20 중량% 세기 용액 2.5 kg/h를 120℃에서 스트립핑 섹션 위에 있는 분열 장치 내로 공급하였다.

[0047] 컬럼을 10 bar의 압력에서 작동시켰다. 339℃/10 bar에서 비등하는 1,2,4-트리클로로벤젠 1.0 kg/h(스트림 6)을 추가로 컬럼의 공급점에 도입하였다. 컬럼의 정상부에서, 순도 99.5%를 갖는 1,2,4-트리클로로벤젠(스트림 4) 2.3 kg/h을 300℃에서 액체 분배기 위로 공급하였다. 바닥부에서 온도는 348℃이었다. 컬럼의 바닥부에서, N_2 0.053 kg/h(스트림 5) 및 1,2,4-트리클로로벤젠 증기(350℃) 0.4 kg/h를, 알콜을 스트립핑하기 위해서, 도입하였다. 컬럼의 바닥부 유출구로부터, 톨릴렌 2,4-디이소시아네이트(TDI) 248 g/h, 세미카르바메이트 149 ppm 및 고 비등점 부수적인 성분 23.3 g/h을 포함하는 혼합물(스트림 2) 3.6 kg/h을 배출하였다. 1,2,4-트리클로로벤젠 함량은 92.4%이었다.

[0048] 장치의 정상부에서, 이소부탄을 8.3 중량% 및 2,4-TDI 0.1 중량% 및 세미카르바메이트 100 ppm 미만을 포함하는 혼합물 2.66 kg/h을 318℃에서 배출하였다.

[0049] 2개의 지점에서 공급된 1,2,4-트리클로로벤젠(스트림(6, 4))은 각각의 경우 동일한 조성을 보유하였다(순도: 99.5%).

[0050] 오버헤드 생성물 및 바닥부 생성물에서 2,4-TDI의 총 수율은 92.9%이었다.

[0051] **실시예 1b: (비교를 위한) 300℃ 이상에서 분열**

[0052] 도 1에 도시된 바와 같은 분열 장치를 사용하였다. 그 장치는 농축 섹션(V)에서 6개의 플레이트 및 스트립핑 섹션(A)에서 1개의 플레이트를 보유하였다. 이 스트립핑 섹션(A)은 수직 다발 튜브를 포함하였다.

[0053] 1,2,4-트리클로로벤젠 중의 톨릴렌 2,4-비스(O-디이소부틸카르바메이트)(스트림 1) 20 중량% 세기 용액 2.5

kg/h를 120℃에서 스트립핑 섹션 위에 있는 분열 장치 내로 공급하였다.

[0054] 컬럼을 10 bar의 압력에서 작동시켰다. 339℃/10 bar에서 비등하는 1,2,4-트리클로로벤젠 1.0 kg/h(스트림 6)을 추가로 컬럼의 공급점에 도입하였다. 그러나, 컬럼의 정상부에서 1,2,4-트리클로로벤젠을 첨가하지 않았고, 하지만 그 대신에 0.8의 환류 비율로 응축기를 작동시켰다. 바닥부에서 온도는 348℃이었다. 컬럼의 바닥부에서, N_2 0.12 kg/h(스트림 5) 및 1,2,4-트리클로로벤젠 증기(350℃) 0.4 kg/h를, 알콜을 스트립핑하기 위해서, 도입하였다. 컬럼의 바닥부 유출구로부터, 톨릴렌 2,4-TDI 214 g/h, 세미카르바메이트 15 ppm 및 고 비등점 부수적인 성분 34.5 g/h을 포함하는 혼합물(스트림 2) 3.6 kg/h을 배출하였다. 1,2,4-트리클로로벤젠 함량은 89.2%이었다.

[0055] 장치의 정상부에서, 이소부탄올 12.9 중량% 및 2,4-TDI 1.7 중량% 및 세미카르바메이트 100 ppm 미만을 포함하는 혼합물 1.71 kg/h을 296℃에서 배출하였다. 오버헤드 생성물 및 바닥부 생성물에서 2,4-TDI의 총 수율은 단지 89.5%이었다.

[0056] **실시예 2: (본 발명에 따른) 300℃ 미만에서 분열**

[0057] 도 1에 기술된 바와 같은 분열 장치를 사용하였다. 그 장치는 농축 섹션(V)에서 10개의 이론 플레이트 및 스트립핑 섹션(A)에서 30개의 이론 플레이트를 보유하였다. 스트립핑 섹션은 정교한 기화기를 보유하지 않았다. 그 장치는 농축 섹션에서 빈 튜브 단면을 기준으로 5% 미만의 보유량을 갖는 저압 강하 직물 팩킹을 보유하였다. 그 스트립핑 섹션은 EP 1493475 B1에 기술된 바와 같이 30개의 레지던스 트레이를 보유하였다.

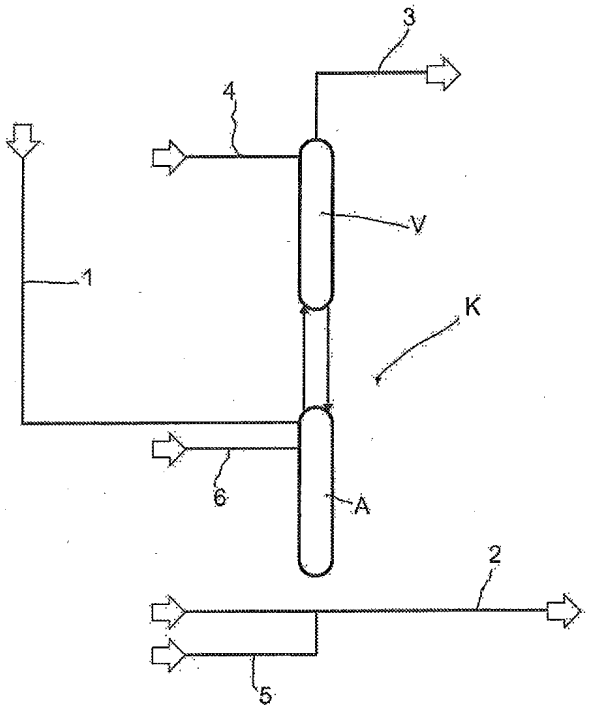
[0058] 1,2,4-트리클로로벤젠 중의 톨릴렌 2,4-비스(O-디이소부틸카르바메이트)(스트림 1) 50 중량% 용액 1.0 kg/h을 180℃에서 스트립핑 섹션(바닥부로부터 플레이트(30)) 위에 있는 분열 장치 내로 도입하였다.

[0059] 컬럼을 4 bar의 압력에서 작동시켰다. 281℃로 초가열된 기체상 1,2,4-트리클로로벤젠 2.37 kg/h을 컬럼의 공급점(바닥부로부터 플레이트(30))에서 추가로 도입하였다. 게다가, 초가열된 1,2,4-트리클로로벤젠 0.49 kg/h을 281℃에서 바닥부로부터 플레이트(15)에 도입하였다. 컬럼의 정상부에서, 순도 99.5%를 갖는 1,2,4-트리클로로벤젠 0.95 kg/h를 250℃에서 액체 분배기 위로 공급하였다. 바닥부에서 온도는 270℃이었다. 컬럼의 바닥부에서, 알콜을 스트립핑하기 위한 N_2 0.03 kg/h 및 에너지를 도입하기 위한 281℃에서 기체상 1,2,4-트리클로로벤젠 1.17 kg/h를 공급하였다. 컬럼의 바닥부 유출구에서, 2,4-TDI 5.1 중량%를 포함하는 혼합물(스트림 2) 3.8 kg/h를 공급하였다.

[0060] 장치의 정상부에서, 이소부탄올 9.2 중량% 및 2,4-TDI 0.05 중량% 및 세미카르바메이트 100 ppm 미만을 포함하는 혼합물 2.0 kg/h를 264℃에서 배출하였다.

[0061] 4개의 지점(런백, 스트림(6), 플레이트(15), 바닥부)에서 공급된 1,2,4-트리클로로벤젠은 각각의 경우 동일 조성을 보유하였다(순도: 99.5%).

[0062] 이러한 바람직한 실시양태에서, 기화기 또는 응축기가 사용되지 않았다. 따라서, 그 분열 장치에서 열 교환기의 오염이 배제되었다.

도면

도면1