



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 983124

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 13.08.76 (21) 2389494/23-04

(23) Приоритет — (32) 15.08.75

(31) УР С 07 С/187866 (33) ГДР

(51) М. Кл.³

С 07 С 119/042

Опубликовано 23.12.82. Бюллетень № 47

(53) УДК 546.268.
.2.07(088.8)

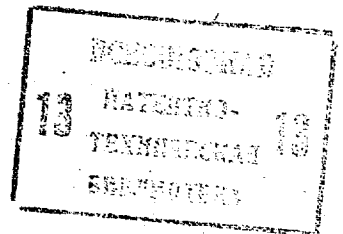
Дата опубликования описания 23.12.82

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Гюнтер Мюке и Дитер Штароста
(ГДР)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"ФЕБ Зюнтезевек Шварцхайде"
(ГДР)



(54) СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ДИИЗОЦИАНАТОВ ИЗ ЖИДКОГО ОСТАТКА ИХ ДИСТИЛЛЯЦИИ

1

Изобретение относится к области непрерывного термического отделения органических изоцианатов из жидкого остатка дистиляции, которые образуются при получении органических изоцианатов в результате фосгенирования аминов.

Эти остатки дистиляции содержат органические изоцианаты с содержанием NCO-групп приблизительно 30%. Так как органические изоцианаты являются очень дорогими и очень ядовитыми продуктами, их регенерация необходима как из соображений защиты окружающей среды, так и из экономических соображений. Обработка остатка дистиляции является очень трудной, так как при содержании NCO-групп около 25 мас.% наблюдается очень сильное увеличение вязкости, и остаток дистиляции склонен к полимеризации.

Известен способ отделения органических изоцианатов из жидкого остатка дистиляции, в ходе которого находящиеся под давлением остатки дистиляции нагреваются до 200 — 300°С, после чего перегретые остатки дистиляции направляются в виде капелек в зону пониженного давления (1–50 мм рт. ст.), где изоцианаты испаряются без дополнительного под-

2

вода тепла. После этого чистые изоцианаты конденсируются, а остатки дистиляции с небольшим количеством изоцианатов остаются в виде вязкой жидкости или в твердой форме в испарителе. В этом способе все тепло, необходимое для испарения, подводится за счет перегрева исходного продукта, причем температура перегрева ограничена сверху максимальной температурой нагрева 300°С [1].

Однако при увеличении температуры нагрева возрастают потери изоцианата вследствие полимеризации, так как эта температура недостаточна для обратного расщепления образующихся полимеров. При больших концентрациях изоцианатов подводимого для перегрева смеси тепла не хватает для полного испарения изоцианатов. Образующийся остаток содержит еще изоцианаты, вследствие чего он является клейким, и его трудно удалять из испарителя. В ходе испарения, по мере уменьшения содержания изоцианатов, температура испарения снижается и скорость испарения уменьшается.

Целью изобретения является повышение выхода целевых продуктов и упрощение процесса.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу выделения, органических диизоцианатов, заключающемуся в том, что кубовый остаток подвергают разгонке в вакууме в две стадии, на первой стадии в тонкой пленке нагревают за 5–20 с до 250–350°C и на второй стадии за 5–10 мин до 300–430°C и в вакууме 1–50 торр, а образующуюся твердую пленку остатка размалывают и удаляют из испарителя в виде сыпучего порошка.

Отличительной особенностью способа является разгонка в две стадии в вакууме 1–50 торр, первая стадия проводится при температуре 250–350°C за 5–20 с, а вторая при температуре 350–430°C за 5–10 мин с последующим удалением твердой пленки остатка в виде сыпучего порошка.

Способ осуществляется следующим образом.

Остаток дистилляции, который получается при фосгенировании аминов, обрабатывают до тонкого слоя жидкости в результате распыления или нанесением слоев. Этот слой жидкости за короткое время быстро нагревают до температуры, превосходящей температуру кипения органического изоцианата на 100–200°C. Это происходит за 5–20 с. После этого температуру медленно, т. е. за 5–10 мин повышают, чтобы она по меньшей мере на 260°C была выше температуры кипения изоцианата. Такой порядок температуры поддерживают до полного испарения изоцианата. В результате этой меры получается тонкий и свободный от изоцианата слой остатка после испарения, который легко может быть разбит. Полученное в результате этого твердое вещество может быть легко транспортировано.

Пример 1. Остаток дистилляции после получения толуилендиизоцианата (ТДИ) с содержанием NCO-групп 29,5 мас.% после нагревания до температуры кипения при 5 мм рт. ст. в виде приблизительно 1 мм толщины слой жидкости нагревают при давлении 5 мм рт. ст. в течение 10 с до 200°C и в результате последующего подвода тепла в течение 5,5 мин нагревают до 300°C. Нагревание слоя жидкости происходит в результате теплообмена с электрически обогреваемой Cr.Ni-стальной пластиной, которая так замерена и нагрета, что ее теплоемкость, восполняет потребность для быстрого нагревания слоя жидкос-

ти до 200°C и испарения значительной части толуилендиизоцианата. Полученный таким образом сильно пористый сухой остаток с содержанием NCO-групп ниже определяемой границы 0,1 мас.%. Остаток размалывают охлаждением до 250°C и после помещают в орошаемую форму. Испарившийся продукт конденсируют при температуре приблизительно 40°C. Его содержание NCO-групп составляет 47,0 мас.%. При предположении, что остаток дистилляции состоит из толуилендиизоцианата и высокомолекулярного соединения, свободного от NCO-групп, выход толуилендиизоцианата составляет 89%.

Пример 2. 4,4 кг/ч остатка дистилляции при производстве толуилендиизоцианата, образующегося при фосгенировании аминов, направляют на стадию испарения. Преварительно подогретый до 130°C остаток дистилляции, содержащий 29,2 вес.% NCO-групп и 31 вес.% толуилендиизоцианата (ТДИ) имеет вязкость 1600 сП. На первой стадии дистилляционный остаток, находящийся в виде пленки жидкости, толщиной 2 мм, нагревают при давлении 5 мм рт. ст. в течение 8 мин до температуры 350°C. Нагрев пленки осуществляют за счет теплообмена с электрически нагреваемой пластиной из хромоникелевой стали. При этом пластина нагревается таким образом, чтобы тепла, передаваемого от нее к пленке, хватило бы для быстрого нагрева последней. При нагреве остатка дистилляции до 250, и затем соответственно 350°C, ТДИ испаряется. Одновременно при таких высоких температурах происходит расщепление образующихся полимеров, причем при этом образуется ТДИ, который тут же испаряется. Испарившийся ТДИ конденсируют при 30°C. В час получают 2,22 кг конденсата, содержащего 48,1 вес.% NCO-групп и 98,3 вес.% ТДИ. Таким образом, выход NCO-групп составляет 83,3%, а ТДИ – 160,4%.

При испарении ТДИ получают сухой пористый остаток (1,97 кг/ч), содержащий 0,2 вес.% NCO-групп и именно 0,1 вес.% ТДИ. Остаток измельчают и охлаждают. Таким же образом перерабатывают и другие остатки.

В табл. 1 и 2 приводятся параметры процесса при переработке ТДИ-остатка (пример 3) и 4,4-дифенилметандиизоцианатостатка (МДИ-остатка) (пример 4).

Т а б л и ц а 1

Показатели	Остаток дистилля- ционный ТДИ (пример 2)	Остаток дистилля- ционный ТДИ (пример 3)	Остаток дистилля- ционный ТДИ (пример 4)
Остаток дистилляции			
Вязкость, сП	1600	100	400
Температура предварительного подогрева, °С	130	120	180
Массовый расход, кг/ч	4,4	3,60	2,00
Содержание NCO-групп, вес.%	29,2	30,0	15,1
Содержание ТДИ, вес.%	31,0	41,9	—
Содержание МДИ, вес.%	—	—	25
Конденсат			
Массовый расход, кг/ч	2,22	1,915	0,80
Содержание NCO-групп, вес.%	48,1	46,7	30,1
Содержание ТДИ, вес.%	98,3	95,1	—
Содержание МДИ, вес.%	—	—	95
Остаток после испарения (твердый)			
Массовый расход, кг/ч	1,97	0,975	1,20
Содержание NCO-групп, вес.%	0,2	0,1	0,1
Содержание ТДИ, вес.%	0,1	0,1	—
Содержание МДИ, вес.%	—	—	0,3
Условия процесса			
Температура предварительного подогрева, °С	130	120	180
Давление, мм рт. ст.	5	5	1
Толщина пленки, мм	Около 2	Около 2	Около 2
Первая стадия нагрева:			
время нагрева, с	10	15	15
температура, °С	250	250	350
Вторая стадия нагрева:			
время нагрева, мин	8	10	10
температура, °С	350	350	430

Показатели	Остаток дистилля- ционный ТДИ (пример 2)	Остаток дистилля- ционный ТДИ (пример 3)	Остаток дистилля- ционный ТДИ (пример 4)
Температура конденсации, °С	30	30	50
Выход NCO-групп, %	83,3	82,7	82,1
Выход ТДИ, %	160,4	120,7	—
Выход МДИ, %	—	—	152

Т а б л и ц а 2

Показатели	ТДИ-остаток перегонки (пример 4)	ТДИ-остаток перегонки (пример 5)
Остаток перегонки		
Вязкость, сП	1700	Около 1800
Температура подогрева, °С	130	130
Весовой поток, кг/ч	3,11	3,11
NCO-содержание, вес.%	29,7	27,1
ТДИ-содержание, вес.%	30,7	29,9
Конденсат		
Весовой поток, кг/ч	1,75	1,26
NCO-содержание, вес.%	47,8	46,4
ТДИ-содержание, вес.%	97,6	97,8
Остаток выпаривания (твердый)		
Весовой поток, кг/ч	1,20	1,74
NCO-содержание, вес.%	0,25	0,4
ТДИ-содержание, вес.%	0,2	0,2
Условия способа		
Температура подогрева, °С	130	130
Давление, торр	25	50

Показатели	ТДИ-остаток перегонки (пример 4)	ОДИ-остаток перегонки (пример 5)
Толщина слоя, мм	Около 2	Около 2
Первая стадия нагревания:		
время нагревания, с	10	20
температура, °С	300	300
Вторая стадия нагревания:		
время нагревания, мин	10	10
температура, °С	430	430
Температура конденсации, °С	30	30
НСО-выход, %	90,5	63,4
ТДИ-выход, %	179	133

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ выделения органических диизоцианатов общей формулы



где R — 2,4 и 2,6-толуилен, 4,4'-дифенилметан или 2,6-гексаметилен из кубового остатка перегонки путем термической отгонки в вакууме 1–50 мм рт. ст., отличающийся тем, что, с целью повышения выхода целевых продуктов и упро-

щения процесса, отгонку ведут в две стадии, на первой стадии остаток дистилляции в тонкой пленке нагревают за 5–20 с до 250–350°С и на второй стадии за 5–10 мин до 300–430°С, а образующуюся твердую пленку размалывают и удаляют из испарителя в виде сыпучего порошка.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Патент США № 2706169, кл. 203-88, 1955 (прототип).

Редактор Г. Волкова

Составитель О. Оксенойд
Техред Л. Пекарь

Корректор М. Шароши

Заказ 9833/29

Тираж 445

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, кул. Проектная, 4