



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009146846/04, 17.12.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.12.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
18.12.2008 DE 102008063728.9

(43) Дата публикации заявки: 27.06.2011 Бюл. № 18

(45) Опубликовано: 10.09.2014 Бюл. № 25

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2008/0146834 A1, 19.06.2008. US
2004/0167354 A1, 26.08.2004. EP 1319655 A2,
18.06.2003. GB 1165831 A, 01.10.1969. RU
2136658 C1, 10.09.1999

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

БРУНС Райнер (DE),
ПОЛЬ Фритц (DE),
ШТЕФФЕНС Фридрих (DE),
МИХЕЛЕ Фолькер (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАЙЕР МАТИРИАЛЬСАЙЕНС АГ (DE)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ ИЗОЦИАНАТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения первичных изоцианатов взаимодействием соответствующих первичных аминов с фосгеном. Согласно предлагаемому способу первичные амины при температуре выше температуры кипения аминов взаимодействуют с фосгеном в трубчатом реакторе, который содержит реакционное пространство. При этом а) по меньшей мере один поток исходного вещества Р, содержащий фосген, и по меньшей мере один поток исходного вещества А, содержащий амины, подаются в реакционное пространство через систему сопел, причем система сопел включает ориентированные параллельно оси вращения

трубчатого реактора сопла в количестве $n \geq 1$ и окружающее сопла свободное пространство; б) один из потоков исходных веществ А или Р подается в реакционное пространство через сопла, а другой поток через окружающее сопла свободное пространство; с) реакционное пространство содержит по меньшей мере одно движущееся смесительное устройство. Предлагаемый способ позволяет ускоренно смешивать реагенты без увеличения скорости их подачи при одновременно низкой опасности закупоривания смесительного устройства. 10 з.п. ф-лы, 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 528 336** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C07C 263/10 (2006.01)
C07C 265/14 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2009146846/04, 17.12.2009**

(24) Effective date for property rights:
17.12.2009

Priority:

(30) Convention priority:
18.12.2008 DE 102008063728.9

(43) Application published: **27.06.2011 Bull. № 18**

(45) Date of publication: **10.09.2014 Bull. № 25**

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**BRUNS Rajner (DE),
POL' Fritts (DE),
ShTEFFENS Fridkhel'm (DE),
MIKheLE Fol'ker (DE)**

(73) Proprietor(s):

BAJER MATIRIAL/SAJENS AG (DE)

(54) **METHOD OF OBTAINING PRIMARY ISOCYANATES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of obtaining primary isocyanates by the interaction of respective primary amines with phosgene. In accordance with the claimed method the primary amines interact with phosgene in a tubular reactor, which contains a reaction space, at a temperature higher than the temperature of amine boiling. In the course of the process a) at least one phosgene-containing flow of an initial substance P and at least one flow of an initial material, which contains amines, A are supplied into the reaction space via a system of nozzles, with the system of nozzles including the nozzles oriented parallel

to the axis of the tubular reactor rotation in a quantity $n \geq 1$ and a free space, surrounding the nozzles; b) one of the flows of the initial substances A or P is supplied into the reaction space via the nozzles, and the other flow is supplied via the free space, surrounding the nozzles; c) the reaction space contains at least one moving mixing device.

EFFECT: claimed method makes it possible to mix reagents in an accelerated way without increasing a rate of their supply with simultaneously low danger of the mixing device blocking.

11 cl, 3 ex

R U 2 5 2 8 3 3 6 C 2

R U 2 5 2 8 3 3 6 C 2

Изобретение касается получения изоцианатов, в частности способа получения первичных изоцианатов.

Изоцианаты получают в больших количествах и преимущественно используются в качестве исходных веществ для получения полиуретанов. В большинстве случаев их
5 получение осуществляется путем взаимодействия соответствующих аминов с фосгеном. Вариантом получения изоцианатов является взаимодействие амина с фосгеном в газовой фазе. Из уровня техники известны различные способы получения изоцианатов при взаимодействии аминов с фосгеном в газовой фазе.

В заявке на патент Великобритании GB-A-1165831 описывается способ получения
10 изоцианатов в газовой фазе, при котором взаимодействие газообразного амина с фосгеном проводится при температурах между 150°C и 300°C в трубчатом реакторе, оснащенном механической мешалкой и нагревательной рубашкой для поддержания температуры. Реактор, предложенный в заявке на патент Великобритании GB-A-1165831, аналогичен пленочному выпарному аппарату, у которого перемешивающее устройство
15 смешивает газы, поступающие в реакционное пространство, а также находящиеся там, и одновременно омывает охватываемые нагревательной рубашкой стенки трубчатого реактора, чтобы таким образом предотвратить образование полимерных соединений на стенках трубки, поскольку такие отложения затрудняли бы процесс теплопередачи. Согласно техническому решению заявки на патент Великобритании GB-A-1165831
20 смешение потоков исходных веществ, поступающих в реакционное пространство, достигается исключительно при помощи мешалки, вращающейся со скоростью около 1000 оборотов в минуту, а приведение ее в движение осуществляется с внешней стороны с помощью вала, проходящего сквозь стенку реактора. Недостатком предлагаемого способа является, во-первых, применение быстро вращающейся мешалки, а также
25 приведение ее в движение извне при помощи проходящего сквозь стенку реактора вала, поскольку такое перемешивающее устройство при использовании фосгена требует очень больших затрат на уплотнительные соединения в реакторе, необходимые по технике безопасности. Кроме того, недостатком является то, что смешение газов достигается только с помощью мешалки, что, несмотря на применяемое большое число
30 оборотов, ведет к слишком большим значениям времени смешивания и, как следствие этого, к широкому распределению времени контактирования реагентов, которое, в свою очередь, согласно техническому решению европейской заявки на патент EP-A-570799 ведет к нежелательному образованию твердых веществ.

В европейской заявке на патент EP-A-289840 описывается получение (цикло)
35 алифатических диизоцианатов при помощи газофазного фосгенирования, причем в европейской заявке на патент EP-A-289840 предлагается реакция амина с фосгеном в цилиндрическом объеме без движущихся частей, в турбулентном потоке при температурах между 200°C и 600°C, а также значениях времени реакции с величиной
40 порядка 10^{-4} секунды. Благодаря отказу от движущихся частей, которые снабжены приводными механизмами, проходящими сквозь стенки реактора, во-первых, снижается риск утечки фосгена. Согласно техническому решению европейской заявки на патент EP-A-289840 газовые потоки подаются в реактор на одном его конце через сопло и кольцевой зазор между соплом и смесительной трубкой и благодаря этому
45 перемешиваются. Таким образом, во-вторых, в этой публикации предлагается дальнейшее развитие технологии смешивания, благодаря тому что перемешивание газов преимущественно осуществляется с помощью статического перемешивающего устройства, а именно сопла и кольцевого зазора, вместо предлагаемой в патенте Великобритании GB 1165831 мешалки. Согласно техническому решению европейской

заявки на патент EP-A-289840 для осуществимости предложенного в EP-A-289840 способа является важным, чтобы габариты трубчатого реактора и скорости потоков в реакционном пространстве подбирались таким образом, чтобы в реакционном пространстве преобладал турбулентный поток, который согласно техническому решению европейской заявки на патент EP-A-289840 характеризуется значением критерия Рейнольдса по меньшей мере 2500, предпочтительно по меньшей мере 4700. Согласно техническому решению европейской заявки на патент EP-A-289840 эта турбулентность, как правило, обеспечивается тогда, когда газообразные участники реакции проходят через реакционное пространство со скоростью потока более чем 90 м/с. При помощи турбулентного потока в цилиндрическом объеме (трубке) достигается, если не принимать во внимание жидкие элементы в пристеночной области, относительно хорошее равномерное распределение потока в трубке и тем самым относительно узкое распределение времени пребывания, которое, как описано в европейской заявке на патент EP-A-570799, приводит к снижению образования твердых веществ. Недостатком способа, предложенного в европейской заявке на патент EP-A-289840, является то, что из-за необходимых высоких скоростей потока обеспечение времени пребывания, необходимого для полного превращения амина, в особенности при использовании ароматических аминов, возможно только в очень протяженных трубчатых смесителях и реакторах.

Европейская заявка на патент EP-A-570799 касается способа получения ароматических диизоцианатов, отличающегося тем, что взаимодействие соответствующих диаминов с фосгеном проводится в трубчатом реакторе выше температуры кипения диамина в пределах среднего времени контактирования от 0,5 до 5 секунд. Согласно описанию в публикации, как слишком большие, так и слишком маленькие значения времени реакции приводят к нежелательному образованию твердых веществ. И поэтому предлагается способ, при котором среднее отклонение от усредненного значения времени контактирования составляет менее чем 6%.

Выдерживание такого времени контактирования достигается тем, что реакция проводится в потоке в трубке, который характеризуется или величиной критерия Рейнольдса выше 4000 или величиной критерия Боденштейна выше 100. Согласно техническому решению европейской заявки на патент EP-A-570799 благодаря этому достигается структура потока, на 90% приближенная к пробковому потоку, а также все объемные составляющие потока в значительной мере имеют равные значения времени прохождения потока, так что благодаря приблизительно равным значениям времени пребывания всех компонентов объема потока осуществляется как можно более незначительное уширение распределения времени контактирования между участниками реакции.

Однако с другой стороны, согласно техническому решению европейской заявки на патент EP-A-570799 отклонение от среднего времени контактирования при осуществлении процесса на практике также в существенной степени определяется временем, необходимым для смешивания реагентами реакции. В европейской заявке на патент EP-A-570799 заявляется, что в течение того времени, пока реагенты реакции еще не смешаны до гомогенного состояния, в реакционном пространстве еще существуют объемы газа, которые еще не смогли войти в контакт с реагентами реакции, и, таким образом, в зависимости от перемешивания, при одинаковых значениях времени движения потока составляющих объема получают различные значения времени контактирования для реагентов реакции. Следовательно, согласно техническому решению европейской заявки на патент EP-A-570799 перемешивание реагентов реакции

должно происходить в течение промежутка времени от 0,1 до 0,3 с до коэффициента сегрегации, равного 10^{-3} , причем коэффициент сегрегации служит в качестве меры неполноты перемешивания (см., например, Chem.-Ing.-Techn. 44 (1972), стр.1051 и далее; Appl. Sci. Res. (the Hague) A3 (1953), стр.279). В европейской заявке на патент EP-A-570799 предлагается, что для обеспечения соответствующих малых значений времени смешения могут использоваться в принципе известные методы на основе смесительных устройств с движущимися или статическими смесительными устройствами, предпочтительно статическими смесительными устройствами, причем согласно техническому решению европейской заявки на патент EP-A-570 799, прежде всего, использование принципа струйного смесителя (Chem.-Ing.-Techn. 44 (1972), стр.1055, Abb. 10) позволяет обеспечить достаточно короткое время смешивания.

Согласно принципу струйного смесителя (Chem.-Ing.-Techn. 44 (1972), стр.1055, Abb. 10) в трубчатый реактор вводятся два потока исходных веществ I и II, причем поток исходных веществ I вводится через центральное сопло, а поток исходных веществ II через кольцевой зазор между центральным соплом и стенками реактора. Скорость потока для потока исходных веществ I при этом больше скорости потока для потока исходных веществ II. Тогда по окончании времени, зависящего от диаметра сопла и разности скоростей движения потоков исходных веществ, или соответственно после прохождения соответствующего отрезка пути достигается полное смешение исходных веществ.

Недостатком принципа струйного смесителя является то, что при увеличении реакторов, которые часто сконструированы как трубчатые реакторы, необходимостью также является увеличение смесительного сопла, которое часто сконструировано в виде гладкого струйного сопла. Однако с увеличением диаметра гладкого струйного сопла также снижается скорость перемешивания центральной струи из-за большей требуемой длины диффузионного пробега, а следовательно, соответственно увеличивается время смешения. К тому же возрастает опасность обратного перемешивания, что, в случае взаимодействия первичных аминов с фосгеном в газовой фазе, как описано выше, в свою очередь, ведет к возникновению полимерных примесей и тем самым твердых отложений в реакторе. Таким образом, при трансформировании газофазного фосгенирования первичных аминов в промышленно используемый способ, простое перенесение геометрии на промышленно целесообразные порядки величин невозможно, поскольку диаметр внутренней трубки должен был бы повыситься до такой степени, что перемешивание исходных веществ из-за возникающих длинных отрезков пути, перпендикулярных направлению движения потока, в течение необходимых коротких значений времени смешения более было бы не возможно без дополнительных мер.

Поэтому оптимизация использования трубчатых реакторов для газофазного фосгенирования, как оно изначально было предложено в европейской заявке на патент EP-A-570799 с применением принципа струйного смесителя (Chemie-Ing.-Techn. 44 (1972) стр.1055, Abb. 10), является объектом многочисленных заявок на патенты, которые имеют своей целью улучшение перемешивания потоков исходных веществ путем дальнейшего усовершенствования статического смесительного устройства.

Согласно техническому решению европейской заявки на патент EP-A-1526129 повышение турбулентности потока исходных веществ в центральном сопле оказывает положительное влияние на перемешивание реагентов, а следовательно, на газофазную реакцию в целом. Как следствие лучшего перемешивания снижается тенденция к образованию побочных продуктов, а также необходимое время контактирования, а

следовательно, явно уменьшается длина конструкции реактора. В европейской заявке на патент EP-A-1526129 предлагается укорачивание пространства перемешивания на 42% от первоначальной длины при использовании спиральной навивки в качестве повышающего турбулентность конструкционного элемента в центральном сопле.

5 Согласно техническому решению европейской заявки на патент EP-A-1555258 недостатки, которые возникают при газофазном фосгенировании первичных аминов из-за увеличения реакторов и сопровождающего его увеличения смесительного сопла с эффектом увеличения времени смешивания, могут быть исключены, если поток исходных веществ с большой скоростью впрыскивается через кольцевой зазор, который

10 концентрически установлен в потоке другого исходного вещества.

Согласно техническому решению европейской заявки на патент EP-A-1555258 тем самым диффузионный пробег для перемешивания уменьшается, а время смешения становится очень коротким. Согласно техническому решению европейской заявки на патент EP-A-1555258 в таком случае взаимодействие первичных аминов с фосгеном в

15 газовой фазе может происходить с высокой селективностью по отношению к требуемым изоцианатам, и, следовательно, появление полимерных примесей и образование отложений явно сокращаются. Кроме того, как предлагается в европейской заявке на патент EP-A-1555258, при сравнимых скоростях компонентов в точке смешивания, в способе согласно изобретению требуются явно более короткие реакционные

20 пространства для достижения максимальной температуры в реакционной системе, чем при использовании общепринятых гладких струйных сопел. Соответственно, по сравнению с уровнем техники, взаимодействие первичных аминов с фосгеном с образованием соответствующих изоцианатов может протекать в явно более коротких реакторах. Недостатком предложенного способа является то, что как центральный

25 поток внутри расположенного концентрически кольцевого зазора, так и второй поток исходного вещества должны очень равномерно распределяться во внешнем и внутреннем кольцевых пространствах, поскольку в противном случае это ведет к нестабильному протеканию реакции в реакционном пространстве, согласно техническому решению европейской заявки на патент EP-A-1362847, заметному по температурным колебаниям

30 и асимметрии в распределении температуры в реакционном пространстве. Требуемое очень равномерное распределение обоих потоков исходных веществ является дорогостоящим в конструкционном плане, к тому же уже мельчайшие количества твердых веществ, появление которых при синтезе изоцианата в промышленном масштабе нельзя полностью исключить, могут приводить к закупориванию кольцевого зазора,

35 а следовательно, уменьшать эксплуатацию оборудования для получения изоцианата.

Согласно техническому решению европейской заявки на патент EP-A-1449826 недостатки, возникающие при увеличении реакторов и сопровождающем его увеличении смесительного сопла, могут быть обойдены путем разделения центрального потока на несколько сопел. В европейской заявке на патент EP-A-1449826 предлагается способ

40 получения диизоцианатов фосгенированием соответствующих диаминов, при котором диамины в газообразном состоянии, при необходимости разбавленные инертным газом или парами инертного растворителя, и фосген раздельно друг от друга нагреваются до температуры от 200°C до 600°C, смешиваются в трубчатом реакторе и подвергаются превращению, отличающийся тем, что в трубчатом реакторе расположены

45 ориентированные параллельно оси трубчатого реактора сопла в количестве $n \geq 2$, причем поток, содержащий диамин, подается в трубчатый реактор через сопла n , а поток, содержащий фосген, подается в трубчатый реактор через остающееся свободное пространство. Согласно техническому решению европейской заявки на патент EP-A-

1449826 с помощью способа согласно изобретению достигается сокращение продолжительности перемешивания по сравнению с одинарным соплом (отдельным соплом) с аналогичной площадью поперечного сечения. А существенно более короткие значения времени перемешивания, с одной стороны, как приведено выше, положительно влияют на распределение времени контактирования реагентов. А с другой стороны, существенно сниженные значения времени смешения при одинаковом времени контактирования реагентов делают необходимыми заметно меньшие значения времени пребывания в реакционном пространстве и таким образом позволяют использовать реакционные пространства заметно меньшей длины.

При перенесении способа, предлагаемого в европейской заявке на патент EP-A-1449826, в промышленные масштабы необходимые короткие промежутки времени для смешивания могут достигаться, согласно уровню техники, только при помощи соответственно повышенной скорости подачи реагентов в реакционное пространство, как это необходимо согласно техническому решению международной заявки WO 2008/055898 также при использовании альтернативных конфигураций сопла в качестве смесительного устройства. Недостатком повышенной скорости подачи реагентов является то, что высокая скорость движения потока при обеспечении времени пребывания, необходимого для полного превращения амина, в особенности при использовании ароматических первичных аминов, возможна только в очень протяженных реакционных пространствах.

Следовательно, задачей данного изобретения было разработать способ получения первичных изоцианатов при взаимодействии первичных аминов с фосгеном в газовой фазе в промышленном масштабе, который при равной скорости подачи реагентов включает ускоренное смешение реагентов при одновременно низкой опасности закупоривания смесительного устройства.

Эта задача могла быть решена благодаря тому, что первичный амин и фосген взаимодействуют в трубчатом реакторе в газовой фазе при температуре выше температуры кипения амина, причем потоки исходных веществ подаются в реакционное пространство через систему сопел, причем один поток исходного вещества вводится в реакционное пространство через ориентированные параллельно оси реакционного пространства сопла в количестве $n \geq 1$, а второй поток исходного вещества подается в реакционное пространство через окружающее сопла свободное пространство, и при этом реакционное пространство содержит по меньшей мере одно движущееся смесительное устройство. Неожиданным образом с помощью комбинирования принципа струйного смесителя с движущимся смесительным устройством может достигаться увеличение реакторов и смесительного сопла / нескольких смесительных сопел в промышленном масштабе также без увеличения скорости подачи реагентов или использования подверженных закупориванию конфигураций сопла, при тем не менее достаточно коротких величинах времени смешения потоков исходных веществ.

Предпочтительную комбинацию статического с движущимся смесительным устройством специалисту нельзя было предвидеть, поскольку согласно уровню техники использование движущегося смесительного устройства оказывалось невыгодным для быстрых газозафазных реакций.

Следовательно, объектом данного изобретения является способ получения первичных изоцианатов при взаимодействии соответствующих первичных аминов с фосгеном, отличающийся тем, что первичные амины при температуре выше температуры кипения амина взаимодействуют с фосгеном в трубчатом реакторе, который содержит реакционное пространство, при котором

а) по меньшей мере один поток исходного вещества Р, содержащий фосген, и по меньшей мере один поток исходного вещества А, содержащий амин, подаются в реакционное пространство через систему сопел, причем система сопел включает ориентированные параллельно оси вращения трубчатого реактора сопла в количестве $n \geq 1$ и окружающее сопла свободное пространство, а также

б) один из потоков исходных веществ А или Р подается в реакционное пространство через сопла, а другой поток через окружающее сопла свободное пространство, а также

с) реакционное пространство содержит по меньшей мере одно движущееся смесительное устройство.

Обычно трубчатый реактор содержит для регулирования потока в основном вращательно-симметричное реакционное пространство. При этом термин «вращательно-симметричный» в соответствии с уровнем техники (см., например, международную заявку WO 2007/028751 А1, стр.3, строка 28 и далее) означает, что деталь или пространство, в данном случае реакционное пространство, при повороте вокруг оси вращения обладает симметрией вращения. При этом речь может идти, например, об оси симметрии второго порядка (C2), третьего порядка (C3), об оси симметрии четвертого порядка (C4) или предпочтительно о полной вращательной симметрии (C ∞). Так, например, поверхность, имеющая форму эллипса, обладает осью симметрии второго порядка. В качестве другого примера, поверхность, имеющая форму круга, обладает полной вращательной симметрией.

Особенно предпочтительно речь идет при этом о трубчатом реакторе с поперечным сечением для проходящего потока, расширенным, остающимся постоянным и/или уменьшенным в направлении движения потока, также при необходимости только на отдельных участках.

В принципе, хотя и не являясь предпочтительными, но возможны также реакционные пространства, которые имеют овальное или состоящее из сплошных плоских многоугольников поперечное сечение потока.

Под соплами, расположенными параллельно оси трубчатого реактора, в рамках данного изобретения следует понимать, что угловое отклонение между направлением центральной оси каждого из сопел и направлением центральной оси реактора составляет меньше чем 5 градусов, предпочтительно меньше чем 3,5 градуса.

В предпочтительном варианте исполнения данного изобретения сопла, расположенные параллельно оси трубчатого реактора, числом n , при условии, что n является целым положительным числом больше 1, предпочтительно имеют одинаковый диаметр, особенно предпочтительно отдельные сопла являются конструктивно идентичными в рамках производственных допусков на обработку.

Размещение сопел, расположенных параллельно оси трубчатого реактора, числом n , при условии, что n является целым положительным числом больше 1, осуществляется предпочтительно по окружности вокруг оси реактора. Если используются отдельные сопла числом $n > 2$, то в другом варианте исполнения изобретения могут использоваться $n-1$ отдельных сопла, расположенных по окружности вокруг одного сопла, находящегося в центре. В частности, размещение сопел, расположенных параллельно оси трубчатого реактора, числом n , осуществляется по принципу симметрии вращения, причем n является целым положительным числом больше 1.

В другом предпочтительном варианте исполнения данного изобретения сопла, расположенные параллельно оси трубчатого реактора, числом n , при условии, что n является целым положительным числом, равным по меньшей мере 1, соединяются при помощи соответственно гибкой или неподвижной соединительной детали с входным

отверстием для одного из потоков исходных веществ. Неподвижные соединительные детали могут быть деталями трубопроводов, гибкие соединительные детали могут быть, например, шлангами или предпочтительно компенсаторами.

В предпочтительном варианте способа согласно изобретению амин (то есть по меньшей мере один поток исходного вещества, содержащий амин) подается в реактор через сопла, расположенные параллельно оси трубчатого реактора, числом n , при условии, что n является целым положительным числом, равным по меньшей мере 1. Фосген (то есть по меньшей мере один поток исходного вещества, содержащий фосген) в этом варианте исполнения подается в пространство, окружающее сопла, то есть в пространство, которое ограничено стенкой реактора и по меньшей мере одним соплом для амина. Если поток амина подается в реакционное пространство только через одно сопло, то есть $n=1$, то это сопло предпочтительно расположено в реакторе в центре, на продольной оси реакционного пространства.

В альтернативном варианте исполнения способа согласно изобретению фосген (то есть по меньшей мере один поток исходного вещества, содержащий фосген) подается в реактор через сопла, расположенные параллельно оси трубчатого реактора, числом n , при условии, что n является целым положительным числом, равным по меньшей мере 1. Амин (то есть по меньшей мере один поток исходного вещества, содержащий амин) в этом варианте исполнения подается в пространство, окружающее сопла, то есть в пространство, которое ограничено стенкой реактора и по меньшей мере одним соплом для фосгена. Если поток фосгена подается в реакционное пространство только через одно сопло, то есть $n=1$, то это сопло предпочтительно расположено в реакторе в центре, на продольной оси реакционного пространства.

Предпочтительно в способе согласно изобретению потоки исходных веществ, предпочтительно непрерывно подводимые, вводятся в реакционное пространство с соотношением скоростей, составляющим 2-20, особенно предпочтительно 3-15, наиболее предпочтительно 4-12. Предпочтительно поток исходного вещества, который подается в реакционное пространство через сопла, расположенные параллельно оси трубчатого реактора, числом n , подается в реакционное пространство с более высокой скоростью. Особенно предпочтительно этот поток исходного вещества представляет собой поток исходного вещества А, содержащий амин.

В отдельном варианте исполнения способа согласно изобретению сопла, расположенные параллельно оси трубчатого реактора, числом $n \geq 1$, или соответственно для $n=1$ сопло, расположенное по центру реактора, могут быть оснащены дополнительными элементами, создающими турбулентность, такими как, например, спирали, шнеки или помещенные в поток под наклоном круглые или многогранные пластинки.

В другом предпочтительном варианте исполнения способа согласно изобретению в свободном пространстве, окружающем сопла, которое ограничивается стенкой реактора и соплами числом $n \geq 1$, находится по меньшей мере один, предпочтительно по меньшей мере два выравнивателя потока и/или выпрямителя потока, которые выравнивают скорость потока в этом пространстве по всему поперечному сечению этого пространства. Например, в качестве выравнивателей потока могут использоваться перфорированные пластины, сита, металлокерамика, пористые пластины или сыпучие материалы, предпочтительно перфорированные пластины. Также возможно использование в качестве выравнивателей потока, например, ячеистых структур и трубчатых структур, как предложено в европейской заявке на патент EP-A-1362847.

В противоположность статическому смесительному устройству под движущимся

смесительным устройством в рамках данного изобретения следует понимать движущийся элемент, вращающийся или колеблющийся вокруг своей оси. Подходящими смесительными устройствами являются, например, мешалки, такие как пропеллерные мешалки, лопастные мешалки с наклонными лопастями, дисковые мешалки, импеллерные мешалки, мешалки крестового типа, якорные мешалки, лопастные или рамные мешалки, спиральные мешалки (шнековые или ленточные) или мешалки с зубчатым диском. Мешалка может иметь один или несколько импеллеров, лопастей, дисков, якорных лап или якорей, которые смонтированы на одном валу, предпочтительными являются импеллеры или лопасти. Импеллеры, лопасти, диски, якорные лапы или якоря могут быть смонтированы в различных позициях вдоль вала, предпочтительно они смонтированы в одинаковой позиции вдоль вала. Наиболее предпочтительно они смонтированы на конце вала. Предпочтительно движущееся перемешивающее устройство имеет больше одного импеллера или соответственно больше одной лопасти. Импеллеры или лопасти могут быть расположены под углом или прямо, кроме того, они могут быть произвольно профилированными или изогнутыми.

Скорость вращения движущегося смесительного устройства может быть медленной или быстрой, причем быстрая определяется как составляющая >1000 оборотов в минуту (об/мин), а медленная определяется как составляющая ≤ 1000 оборотов в минуту. Предпочтительно движущееся смесительное устройство имеет медленную скорость вращения.

Приведение в движение по меньшей мере одного движущегося смесительного устройства может осуществляться при помощи различных методов. В частности, приведение в движение может производиться с помощью внешнего двигательного устройства или с использованием импульса по меньшей мере одного подводимого к реакционному пространству потока исходных веществ. Особенно предпочтительно приведение в движение по меньшей мере одного движущегося смесительного устройства осуществляется таким образом, что движущиеся части конструкции соответствующего смесительного устройства, например вал, не проводятся через стенку реактора, благодаря чему предотвращается затруднительное с точки зрения техники безопасности уплотнение соединения вала при использовании газообразного фосгена с высокой температурой.

Под внешними двигательными устройствами в рамках этого изобретения следует понимать такие двигательные устройства, которые находятся снаружи реактора. В качестве подходящих внешних двигательных устройств здесь следует назвать, например, двигатели, в частности электрические двигатели, причем передача энергии привода на движущееся смесительное устройство предпочтительно производится опосредованно, то есть без того, чтобы движущийся элемент по меньшей мере одного смесительного устройства проходил через стенку реактора. В качестве подходящих опосредованных двигательных установок для этого следует назвать, например, приведение в движение с помощью магнита.

Кроме того, для приведения в движение по меньшей мере одного движущегося смесительного устройства может применяться импульс по меньшей мере одного из потоков исходных веществ. Для этого для приведения в движение движущегося смесительного устройства, с одной стороны, может применяться импульс потоков исходных веществ А и/или Р, поступающих в реакционное пространство через сопла, расположенные параллельно оси вращения трубчатого реактора, числом $n \geq 1$, и/или через свободное пространство, окружающее сопла, то есть в этом случае для приведения

в движение движущегося смесительного устройства в реакционном пространстве используется импульс потока в реакционном пространстве. Кроме того, с другой стороны, по меньшей мере одно движущееся смесительное устройство в реакционном пространстве предпочтительно может быть соединено через по меньшей мере один вал с приводным пропеллером, причем приводной пропеллер находится снаружи реакционного объема. Предпочтительно приводной пропеллер находится в направлении движения потока перед входом в реакционное пространство, а именно в потоке исходного вещества А и/или потоке исходного вещества Р. В особенно предпочтительном варианте исполнения приводной пропеллер находится в потоке исходного вещества, подводимом через сопла, расположенные параллельно оси вращения реактора числом $n \geq 1$. В другом, также особенно предпочтительном варианте исполнения, приводной пропеллер находится в потоке исходного вещества, который подводится через область свободного пространства, окружающего сопла.

Приводной пропеллер может иметь один или несколько импеллеров, лопастей, дисков, лап якорей или якорей, предпочтительными являются импеллеры или лопасти. Предпочтительно приводной пропеллер имеет больше одного импеллера или соответственно больше одной лопасти, предпочтительно они установлены на валу под углом.

Если используется больше одного движущегося смесительного устройства, то приведение в движение нескольких смесительных устройств предпочтительно осуществляется такими же методами, то есть предпочтительно все движущиеся смесительные устройства приводятся в движение с помощью внешнего двигательного устройства или с использованием импульса по меньшей мере одного из потоков исходных веществ. Предпочтительно каждое движущееся смесительное устройство имеет отдельный приводной пропеллер, но также является допустимым, чтобы один приводной пропеллер приводил в движение несколько движущихся смесительных устройств. Предпочтительно каждое движущееся смесительное устройство связано с одним приводным пропеллером, но также допустимо, что каждое движущееся смесительное устройство приводится в движение более чем одним приводным пропеллером.

Движущееся смесительное устройство находится в реакционном пространстве. В рамках данного изобретения реакционное пространство начинается от входа потоков в направлении движения потока из сопел числом $n \geq 1$, расположенных параллельно оси трубчатого реактора, причем n является положительным целым числом, равным по меньшей мере 1. От входа потоков из сопел числом $n \geq 1$, расположенных параллельно оси трубчатого реактора, начинается смешение потоков исходных веществ, которое, как приведено выше, благодаря быстрой проходимости реакции при газофазном фосгенировании первичных аминов немедленно накладывается на начинающееся взаимодействие газов.

По меньшей мере одно движущееся смесительное устройство может быть установлено в реакционном пространстве в любой произвольной позиции. Предпочтительно по меньшей мере одно движущееся смесительное устройство находится от начала реакционного пространства на удалении меньше чем $5 \times D$ в направлении движения потока, особенно предпочтительно менее чем $3 \times D$. При этом под величиной D понимают наибольший диаметр реакционного пространства на высоте выходного отверстия из сопла. Если в реакционной зоне имеются несколько движущихся смесительных устройств, то они предпочтительно имеют одинаковые позиции в реакционной зоне.

Движущееся смесительное устройство может находиться в центре на оси реактора,

но также допустимо неконцентричное размещение движущегося смесительного устройства относительно оси реактора.

В случае если используются более одного движущегося смесительного устройства, то предпочтительно они расположены по окружности вокруг оси реактора. В другом варианте исполнения движущиеся смесительные устройства могут быть размещены по окружности вокруг одного центрально расположенного движущегося смесительного устройства. Если используются более одного движущегося смесительного устройства, то их расположение предпочтительно осуществляется симметрично.

В другом предпочтительном варианте исполнения в реакторе находятся сопла, расположенные параллельно оси реакционного пространства, числом $n > 1$, а также движущиеся смесительные устройства числом $m \geq 1$, причем n и m соответственно являются целыми положительными числами, причем расположение в совокупности осуществляется симметрично. В другом особенно предпочтительном варианте исполнения размещение сопел, расположенных параллельно оси реакционного пространства, числом $n > 1$, а также движущихся смесительных устройств числом $m \geq 1$, причем n и m соответственно являются целыми положительными числами, осуществляется предпочтительно симметрично относительно оси реактора.

Импеллеры, лопасти, диски, якорные лапы или якоря по меньшей мере одного движущегося смесительного устройства могут иметь различную длину. Максимальная длина в случае использования реакционного пространства, отличающегося полной вращательной симметрией, ограничивается половиной диаметра реактора, если в противоположность этому, используется реакционное пространство, отличающееся симметрией C2, то максимальная длина этой части оборудования получается из половины диаметра более короткого значения диаметра реактора. Предпочтительно импеллеры, лопасти, диски, якорные лапы или якоря имеют расстояние до стенки реакционного пространства, составляющее по меньшей мере $0,01 \times D$, особенно предпочтительно $0,1 \times D$, причем D имеет значение, определенное выше.

С помощью по меньшей мере одного движущегося смесительного устройства в реакционном пространстве улучшается смешивание исходных веществ, из которых первый поток исходного вещества подается через сопла, расположенные параллельно оси трубчатого реактора, числом $n > 1$, а второй поток исходного вещества подается через остающееся свободным реакционное пространство.

В случае размещения по меньшей мере одного движущегося смесительного устройства на оси по меньшей мере одного сопла, расположенного параллельно оси реакционного пространства, это является причиной того, что струя исходного вещества, выходящая из сопла, расположенного параллельно оси трубчатого реактора, расширяется, а следовательно, быстрее перемешивается с потоком исходного вещества, выходящего из свободного пространства.

В случае варианта исполнения, при котором в реакторе находятся сопла, расположенные параллельно оси реакционного пространства, числом $n > 1$, а также движущиеся смесительные устройства числом $m \geq 1$ (причем n и m соответственно являются целыми положительными числами, а расположение предпочтительно осуществляется симметрично относительно оси реактора), движущиеся смесительные устройства числом $m \geq 1$ посредством повышения турбулентности и закручиванию потока способствуют интенсификации смешивания газовых потоков исходных веществ.

Таким образом, благодаря по меньшей мере одному смесительному устройству в реакционном пространстве возможно увеличить диаметр сопел при неизменной скорости подачи реагентов без того, чтобы вследствие этого происходило снижение скорости

смешивания струи с негативными последствиями увеличения времени смешивания и уширения времени контактирования. Особенно неожиданно то, что уже даже медленно вращающееся движущееся перемешивающее устройство обеспечивает достаточную дополнительную турбулентность, которая ведет к укорачиванию зоны смешения на

величину до 40%.
При способе согласно изобретению могут применяться первичные амины, которые предпочтительно могут быть переведены в газовую фазу без разложения. Особенно подходящими являются амины, в частности диамины на основе алифатических или циклоалифатических углеводородов с числом атомов углерода от 1 до 15. Особенно хорошо подходящими аминами являются 1,6-диаминогексан, 1-амино-3,3,5-триметил-5-аминометилциклогексан (IPDA), а также 4,4'-диаминодициклогексиламин. Предпочтительно применяется 1,6-диаминогексан (HDA).

Также для способа согласно изобретению предпочтительно могут применяться ароматические амины, которые предпочтительно могут быть переведены в газовую фазу без разложения. Примерами подходящих ароматических аминов являются толуилендиамин (ТДА), в частности 2,4-ТДА и 2,6-ТДА, а также состоящие из них смеси, диаминобензол, диаминонафталин (ДАН), а также 2,2'-, 2,4'- или 4,4'-метиленидифенилдиамины (MDA) или смеси этих изомеров. Особенно предпочтительным является толуилендиамин (ТДА), в частности 2,4-ТДА и 2,6-ТДА, а также состоящие из них смеси.

Исходные амины перед проведением способа согласно изобретению, как правило, превращают в пар и нагревают до температуры от 200°C до 600°C, предпочтительно от 200°C до 500°C, особенно предпочтительно от 250°C до 450°C, а при необходимости разбавляют инертным газом, таким как N₂ (азот), He (гелий), Ar (аргон), или парами инертного растворителя, например ароматических углеводородов, при необходимости галогензамещенных, как, например, хлорбензол или о-дихлорбензол, и подают в реакционное пространство.

Испарение исходного амина может осуществляться с использованием всех известных выпарных аппаратов. Предпочтительно используются выпарные системы, у которых маленький рабочий объем с высокой циркуляционной мощностью проходит через пленочный выпарной аппарат с нисходящим слоем жидкости, при этом для минимизирования термической нагрузки на исходный амин процессу выпаривания - как приведено выше - при необходимости способствуют с помощью подпитки инертным газом и/или парами инертного растворителя.

В особенно предпочтительном варианте исполнения изобретения используются выпарные системы, у которых маленький рабочий объем перекачивается по меньшей мере через один микротеплообменник или микроиспаритель. Использование соответствующих теплообменников для выпаривания аминов предлагается, например, в европейской заявке на патент EP-A-1754698. Предпочтительно в способе согласно изобретению используются аппараты, предложенные в абзацах с [0007] по [0008] и с [0017] по [0039] европейской заявки на патент EP-A-1754698.

Парообразные амины могут содержать еще часть неиспарившихся капелек амина (аэрозоль). Однако предпочтительно парообразные амины в основном не содержат капелек неиспарившегося амина, то есть максимально в форме неиспарившихся капелек присутствует 0,5% масс. амина, особенно предпочтительно максимально 0,05% масс. амина, в пересчете на общую массу амина, а остальная часть амина является парообразной. В высшей степени предпочтительно парообразные амины не содержат капелек неиспарившихся аминов.

Кроме того, испарение и перегрев исходных аминов предпочтительно осуществляются многоступенчато, чтобы предотвратить наличие капелек неиспарившегося амина в газообразном потоке амина. Особенно предпочтительными являются многоступенчатые испарительные и перегревающие стадии выпаривания и перегрева, в которых между системами испарения и перегрева встроены каплеотделители и/или выпарные аппараты, имеющие также функцию каплеотделителя. Подходящие каплеотделители описаны, например, в издании «Droplet Separation», A. Bdrkholz, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim - New York - Basel - Cambridge, 1989. После выхода из последнего по направлению движения потока перегревателя предварительно нагретый до своей заданной температуры парообразный амин подается в реактор или его перемешивающее устройство для осуществления превращения со средним временем пребывания предпочтительно от 0,01 до 60 секунд, наиболее предпочтительно от 0,01 до 30 секунд, в частности предпочтительно от 0,01 до 15 секунд. При этом с помощью технических мер, например, достаточного изолирования для предотвращения потерь тепла от излучения борются с опасностью повторного каплеобразования. При помощи формирования в основном не содержащего капель парообразного потока исходного амина перед поступлением в реактор, заметно повышается время эксплуатации реактора.

В случае способа согласно изобретению является предпочтительным использовать фосген в избытке по отношению к аминогруппам, которые следует подвергнуть превращению. Предпочтительно мольное соотношение фосгена и аминогрупп составляет от 1,1:1 до 20:1, предпочтительно от 1,2:1 до 5:1. Фосген также нагревают до температуры от 200°C до 600°C, а при необходимости разбавляют инертным газом, таким как N₂, He, Ar, или парами инертного растворителя, например ароматических углеводородов, содержащих или не содержащих галогеновые заместители, таких как, например, хлорбензол или о-дихлорбензол, и подают в реакционное пространство.

В случае способа согласно изобретению нагретые отдельно друг от друга реагенты реакции подаются в реакционное пространство трубчатого реактора, как описано выше, через систему сопел и подвергаются взаимодействию при соблюдении подходящего времени реакции, предпочтительно при проведении реакции в условиях адиабатического процесса. Затем, предпочтительно при помощи охлаждения реакционной смеси, изоцианат конденсируется, причем охлаждение реакционной смеси осуществляют до температуры выше температуры разложения соответствующего карбамоилхлорида.

Необходимое время контактирования для полного взаимодействия используемых аминов с фосгеном с образованием соответствующих изоцианатов обычно находится в промежутке от 0,05 до 15 секунд, в зависимости от типа используемого амина, начальной температуры, адиабатического повышения температуры в реакционном пространстве, мольного соотношения используемого амина и фосгена, возможного разбавления участников реакции инертными газами, а также от выбранного давления в реакции.

Если для конкретной системы (используемый амин, исходная температура, адиабатическое повышение температуры, мольное соотношение реагентов, газ-разбавитель, давление в реакции) превышаетсся однажды установленное минимальное время пребывания для полного прохождения реакции по меньшей мере на 20%, предпочтительно по меньшей мере на 10%, то можно в значительной мере предотвратить образование побочных продуктов реакции, таких как изоцианураты и карбодиимиды.

Предпочтительно ни реакционное пространство, ни система сопел не содержат поверхностей нагрева, которые могут служить причиной термической нагрузки и, как

следствие, последующих реакций, таких как образование изоциануратов и карбодиимидов, или охлаждающих поверхностей, которые могут служить причиной конденсации и, как следствие, образования отложений. Таким образом, исходные вещества - фосген и амин, не считая возможных потерь тепла при излучении и утечек, предпочтительно реагируют в адиабатических условиях. При этом адиабатическое повышение температуры в смесительном устройстве и реакторе регулируется исключительно температурами, составами и относительными дозировками потоков исходных веществ, а также временем контактирования в смесительном устройстве и реакторе.

В предпочтительном варианте исполнения способа согласно изобретению пропускная способность используемого реактора при условиях реакции, необходимых согласно изобретению, составляет >1 т амина/ч, предпочтительно 2-50 т амина/ч, особенно предпочтительно 2-12 т амина/ч. Особенно предпочтительно эти величины относятся к толуилендиамину. Под пропускной способностью при этом следует понимать, что в реакторе в течение часа амин может подвергнуться превращению с названной производительностью.

После проведенной в реакционном пространстве реакции фосгенирования газообразная реакционная смесь, которая предпочтительно включает по меньшей мере один изоцианат, фосген и хлороводород, освобождается от образовавшегося изоцианата. Это можно осуществлять, например, подвергая смесь, непрерывно выходящую из реакционного пространства, включающую по меньшей мере один изоцианат, фосген и хлороводород, конденсации в инертном растворителе после выхода из реакционного пространства, как уже было рекомендовано для других процессов газофазного фосгенирования (европейская заявка на патент EP-A-0749958).

Однако предпочтительно конденсацию осуществляют при помощи того, что реакционное пространство, используемое в способе согласно изобретению, имеет по меньшей мере одну зону, в которую для остановки взаимодействия используемого амина и фосгена с образованием соответствующего изоцианата впрыскивается один или несколько потоков подходящих для гашения реакции жидкостей («гашение реакции» - англ. quench). Тем самым может, как описано в европейской заявке на патент EP-A-1403248, проводиться быстрое охлаждение газовой смеси без использования холодных поверхностей.

В особенно предпочтительной форме способа согласно изобретению в ступень гашения встроена по меньшей мере одна зона (охлаждающая зона), как, например, было предложено в европейской заявке на патент EP-A-1403248. В особенно предпочтительной форме действуют несколько охлаждающих зон, встраивание и функционирование этих по меньшей мере двух охлаждающих зон осуществляется на одном этапе резкого охлаждения; данные в отношении конструкции и производства предлагаются в европейской заявке на патент EP-A-1935875.

Вместо встроенного объединения по меньшей мере одной охлаждающей зоны одного реактора с одним этапом резкого охлаждения, как было предложено в европейской заявке на патент EP-A-1935875, возможно также соответствующее встроенное соединение охлаждающих зон нескольких реакторов с одним этапом резкого охлаждения. Однако предпочтительным является встроенное объединение одного реактора по меньшей мере с одной охлаждающей зоной с одним этапом резкого охлаждения.

Независимо от вида выбранного охлаждения, температура по меньшей мере одной охлаждающей зоны предпочтительно выбирается таким образом, что она, с одной

стороны, лежит выше температуры разложения соответствующих изоцианату карбамоилхлоридов, а с другой стороны, изоцианат, а при необходимости растворитель, используемый в качестве разбавителя в потоке газообразного амина и/или фосгена, должны конденсироваться в максимально возможной степени или соответственно
 5 должны растворяться в растворителе в максимально возможной степени, в то время как избыточный фосген, хлороводород, а при необходимости инертный газ, применяемый в качестве разбавителя, должны проходить через ступень конденсации или соответственно разложения не конденсированными или соответственно не растворенными. Для селективного выделения изоцианата из газообразной реакционной
 10 смеси особенно хорошо подходят растворители, конденсирующиеся при температуре от 80 до 200°C, предпочтительно от 80 до 180°C, такие как, например, хлорбензол и/или дихлорбензол, или конденсирующийся в этих температурных интервалах изоцианат или смеси изоцианата с хлорбензолом и/или дихлорбензолом. На основании физических свойств при заданных температуре, давлении и составе, для специалиста является легко
 15 предсказуемым, какая массовая доля изоцианата конденсируется при гашении и соответственно какая проходит не сконденсированной. Также легко можно предсказать, какая массовая доля избыточного фосгена, хлороводорода, а при необходимости инертного газа, применяемого как разбавитель, проходит этап гашения несконденсированной и соответственно какая растворяется в жидкости резкого
 20 охлаждения.

Получение потока газообразной реакционной смеси, предпочтительного для способа согласно изобретению, в виде потока в основном без обратного перемешивания на протяжении реакционного пространства, обеспечивается при помощи разницы давлений вдоль реакционного пространства. Предпочтительно существует разница давлений
 25 между подводящими линиями потоков исходных веществ, с одной стороны, и выходом со стадии конденсации или этапа резкого охлаждения, с другой стороны. Предпочтительно значения абсолютного давления в подводящих линиях потоков исходных веществ до перемешивания лежат в области от 200 до 3000 мбар, а после зон конденсации или соответственно гашения в области от 150 до 2500 мбар. Однако в
 30 основном предпочтительно только поддержание разницы давлений от подводящих линий потоков исходных веществ на протяжении реакционного пространства и до области после зон конденсации или соответственно резкого охлаждения, составляющей предпочтительно по меньшей мере 50 мбар, с целью обеспечения вышеуказанного направленного потока и хорошего перемешивания исходных веществ.

Газовая смесь, выходящая после зон конденсации или соответственно резкого охлаждения, предпочтительно освобождается от остаточного изоцианата в расположенной дальше абсорбционной установке для очистки газов при помощи подходящей промывочной жидкости, затем предпочтительно освобождается от
 35 избыточного фосгена при помощи известных способов. Это может осуществляться при помощи охлаждаемой ловушки, абсорбции инертным растворителем (например, хлорбензолом или дихлорбензолом) или адсорбцией и гидролизом на активированном угле. Газообразный хлороводород, проходящий стадию регенерации фосгена, может использоваться повторно по известному способу для регенерации хлора, необходимого для получения фосгена. Жидкость, получающаяся после ее использования для промывки
 40 газов, далее предпочтительно по меньшей мере частично используется в качестве жидкости резкого охлаждения для охлаждения газовой смеси в соответствующей зоне реакционного пространства.

Получение чистого изоцианата затем осуществляется предпочтительно переработкой

растворов или соответственно смесей после этапов конденсации или резкого охлаждения с помощью перегонки.

Примеры

Пример 1: модель холодного потока без мешалки

5 Через плексигласовую трубку с внутренним диаметром 54 мм движется воздух при условиях окружающей среды со скоростью 5,5 м/с. Трубку переходит в сопло с диаметром 40 мм, скорость воздуха в сопле составляет 10 м/с. Воздух выходит из сопла в открытом полупространстве как свободная струя. Для определения эффективного угла расширения луча к потоку воздуха через инжектор добавляется распыленный
10 аэрозоль и с помощью видеоизмерительной техники определяется диаметр струи, составляющий 167 мм на расстоянии 717 мм от выходной части сопла в направлении движения потока. В пересчете это соответствует значению эффективного угла расширения выходящей из сопла струи, равному $10,1^\circ$ (общий угол). Эффективный угол расширения, определенный таким образом, используется в качестве меры эффективности
15 смешивания сопла; при добавлении заданного внешнего потока (диаметр кольцевого пространства вокруг сопла) он позволяет рассчитать длину пути смещения струи и внешнего потока.

Пример 2: модель холодного потока с мешалкой

Через используемую в Примере 1 плексигласовую трубку с внутренним диаметром
20 54 мм движется воздух при условиях окружающей среды со скоростью 5,5 м/с. На оси трубки находится способный вращаться вал, на котором на конце вала, обращенном навстречу потоку, закреплен пропеллер с шестью лопастями, расположенными под углом 45° , диаметром 50 мм. Дальше от пропеллера в направлении движения потока трубка переходит в сопло с диаметром 40 мм, воздух выходит из сопла в открытом
25 полупространстве как свободная струя. Вал на оси реактора достигает расстояния в 20 мм от выходной части сопла в направлении движения потока; в этой точке на нем смонтирован смеситель с 6 лопастями, расположенными параллельно направлению движения потока газов, выходящих из выходного отверстия сопла диаметром 40 мм. Пропеллер, находящийся на конце вала, обращенном навстречу потоку, приводится в
30 движение под действием потока, а это движение передается дальше через вал на смеситель, находящийся за соплом в направлении движения потока. С помощью центробежно действующего смесителя воздух, выходящий из сопла с аксиальной скоростью 10 м/с, приобретает радиальную составляющую скорости, направленную наружу от оси вращения. Для определения эффективного угла расширения луча к
35 потоку воздуха через инжектор добавляется распыленный аэрозоль, и с помощью видеоизмерительной техники определяется диаметр струи, составляющий 253 мм на расстоянии 717 мм от выходной части сопла в направлении движения потока. В пересчете это соответствует значению эффективного угла расширения выходящей из сопла струи, равному $16,9^\circ$ (общий угол). Этот явно больший угол расширения для выходящей из
40 сопла струи, по сравнению с Примером 1, приводит при добавлении заданного внешнего потока (диаметр кольцевого пространства вокруг сопла) к соответственно более короткому пути смещения струи с этим внешним потоком. Соотношение путей смещения при диаметре кольцевого пространства вокруг сопла, принятом за постоянную величину, может рассчитываться по следующей формуле:

$$45 \quad \frac{\text{Длина пути смещения в Примере 2}}{\text{Длина пути смещения в Примере 1}} = \frac{\text{tg}(0,5 \cdot \text{Угол расширения в Примере 1})}{\text{tg}(0,5 \cdot \text{Угол расширения в Примере 2})}$$

Следовательно, в этом случае длина пути смещения для Примера 2 составляет только 60% от длины пути смещения для Примера 1, таким образом, смеситель способствует

укорачиванию длины пути смешения на 40%.

Пример 3: фосгенирование ТДА (согласно изобретению)

Через сопло во вращательно-симметричное реакционное пространство в качестве потока исходного вещества А подается с расходом 1,9 т/ч смесь из газообразных 2,4- и 2,6-толуилендиаминов (80:20), а через свободное пространство, окружающее сопло, в качестве потока исходного вещества Р подаются фосген с газообразным HCl. Потoki исходных веществ А и Р, соответственно отдельно друг от друга, нагреваются до температуры выше 300°C. В реакционном пространстве в направлении движения потока от сопла находится смеситель, который укреплен около сопла с помощью установленного вала, причем смеситель приводится в движение с помощью импульса потока, выходящего из сопла. Вал не проходит сквозь стенку реактора. Смеситель имеет 6 лопастей, равномерно расположенных по окружности. Взаимодействие в реакционном пространстве протекает в адиабатических условиях, в пределах времени пребывания, составляющего менее 10 секунд, причем температура на выходе из реактора устанавливается приблизительно в 430°C. Газовая смесь проходит ступень конденсации и при этом охлаждается до температуры газа приблизительно 165°C. Образовавшийся конденсат подается на ряд этапов перегонки и дает в результате чистый толуилендиизоцианат (ТДИ). Не сконденсированная газовая смесь в расположенной далее промывной установке промывается о-дихлорбензолом, и побочный продукт HCl отделяется от избыточного фосгена абсорбцией. Образовавшийся при промывке о-дихлорбензол используется на стадии конденсации.

Разность давлений между давлением при подаче ТДА и давлением на выходе газа после стадии конденсации составляет 10 мбар, для того чтобы достичь направленного газового потока от подающего входа.

Спустя 200 часов времени эксперимента разность давлений составляет 11 мбар, а следовательно, в пределах точности измерений промышленных измерительных приборов является неизменившейся. Проверка показала отсутствие отложений твердых веществ.

Формула изобретения

1. Способ получения первичных изоцианатов при взаимодействии соответствующих первичных аминов с фосгеном, отличающийся тем, что первичные амины при температуре выше температуры кипения аминов взаимодействуют с фосгеном в трубчатом реакторе, который содержит реакционное пространство, при котором

а) по меньшей мере один поток исходного вещества Р, содержащий фосген, и по меньшей мере один поток исходного вещества А, содержащий амины, подаются в реакционное пространство через систему сопел, причем система сопел включает ориентированные параллельно оси вращения трубчатого реактора сопла в количестве $n \geq 1$ и окружающее сопла свободное пространство, а также

б) один из потоков исходных веществ А или Р подается в реакционное пространство через сопла, а другой поток через окружающее сопла свободное пространство, а также

с) реакционное пространство содержит по меньшей мере одно движущееся смесительное устройство.

2. Способ по п.1, при котором по меньшей мере одно движущееся смесительное устройство представляет собой мешалку.

3. Способ по п.1, при котором по меньшей мере одно смесительное устройство не имеет движущихся частей устройства, проходящих через стенку трубчатого реактора.

4. Способ по п.1, при котором по меньшей мере одно смесительное устройство не имеет внешнего двигательного устройства.

5. Способ по п.1, при котором по меньшей мере одно смесительное устройство приводится в движение при помощи импульса по меньшей мере одного из потоков исходных веществ А и/или Р.

5 6. Способ по п.1, при котором по меньшей мере одно смесительное устройство связано с внешним двигателем магнитным взаимодействием.

7. Способ по п.1, при котором по меньшей мере один поток исходных веществ А, содержащий амины, подается в реакционное пространство через сопла, а по меньшей мере один поток исходных веществ Р, содержащий фосген, подается в реакционное пространство через окружающее сопла свободное пространство.

10 8. Способ по п.1, при котором взаимодействие аминов с фосгеном протекает в условиях адиабатического проведения реакции.

9. Способ по п.1, при котором реакционное пространство является в основном вращательно-симметричным и на протяжении всей длины или также только на отдельных участках имеет поперечное сечение для проходящего потока расширенное, 15 остающееся постоянным и/или уменьшенное в направлении движения потока.

10. Способ по п.1, при котором в качестве первичных аминов используются диаминогексан, изофорондиамин, 2,4- и/или 2,6-толуилендиамины, метиленидифенилдиамин, нафтилдиамин или их смеси.

11. Способ по п.1, при котором реактор имеет производительность, составляющую 20 >1 т амина/ч.

25

30

35

40

45