

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
15. Dezember 2016 (15.12.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/198404 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 263/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/062905

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Juni 2016 (07.06.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15171968.9 12. Juni 2015 (12.06.2015) EP

(71) Anmelder: COVESTRO DEUTSCHLAND AG
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen
(DE).

(72) Erfinder: LEHNER, Peter; Am Timpen 7, 45481
Mülheim an der Ruhr (DE). BRUNS, Rainer; Odenthaler
Markweg 30 a, 51467 Bergisch Gladbach (DE). LORENZ,
Wolfgang; Siegstraße 17, 41540 Dormagen (DE).

(74) Anwalt: LEVPAT; Covestro AG, Alfred-Nobel-Str. 10,
40789 Monheim am Rhein (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PREPARING DIISOCYANATES IN THE GAS PHASE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DIISOCYANATEN IN DER GASPHASE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the preparation of diisocyanates by the reaction of the corresponding primary diamines with phosgene in the gas phase, wherein the pressure in the diamine evaporation chamber during the transfer of the diamine into the gas phase is less than the pressure in the reaction chamber during the reaction to the diisocyanates, and wherein the pressure difference between the diamine evaporation chamber and the reaction chamber prior to the mixing of diamine and phosgene is overcome by a pressure-increasing element.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Diisocyanaten durch Umsetzung der entsprechenden primären Diamine mit Phosgen in der Gasphase, wobei der Druck im Diamin-Verdampfungsraum während der Überführung des Diamins in die Gasphase geringer ist als der Druck im Reaktionsraum während der Reaktion zu den Diisocyanaten und die Druckdifferenz zwischen Diamin-Verdampfungsraum und Reaktionsraum vor Vermischung von Diamin und Phosgen durch ein Druckerhöhungselement überwunden wird.



WO 2016/198404 A1

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DIISOCYANATEN IN DER GASPHASE

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Diisocyanaten durch Umsetzung der entsprechenden primären Diamine mit Phosgen in der Gasphase, wobei der Druck im Diamin-Verdampfungsraum während der Überführung des Diamins in die Gasphase geringer ist als der Druck im Reaktionsraum während der Reaktion zu den Diisocyanaten und die Druckdifferenz zwischen Diamin-Verdampfungsraum und Reaktionsraum vor Vermischung von Diamin und Phosgen durch ein Druckerhöhungselement überwunden wird.

Diisocyanate werden in großen Mengen hergestellt und dienen hauptsächlich als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Polyurethanen. Ihre Herstellung erfolgt zumeist durch Umsetzung der entsprechenden Diamine mit Phosgen. Eine Möglichkeit der Herstellung von Disocyanaten ist die Umsetzung der Diamine mit dem Phosgen in der Gasphase. Diese üblicherweise als Gasphasen-Phosgenierung bezeichnete Verfahrensführung zeichnet sich dadurch aus, dass die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, dass zumindest die Reaktionskomponenten Diamin, Diisocyanat und Phosgen, bevorzugt jedoch sämtliche Edukte, Hilfsstoffe, Produkte und Reaktionszwischenprodukte, bei den gewählten Bedingungen gasförmig sind. Vorteile der Gasphasen-Phosgenierung sind u. a. ein verringerter Phosgen-Hold-Up, weniger Nebenprodukte, einfachere Aufarbeitung zum gewünschten Diisocyanat und erhöhte Reaktionsausbeuten. Die vorliegende Erfindung betrifft ausschließlich die Gasphasen-Phosgenierung.

Es sind aus dem Stand der Technik verschiedene Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen in der Gasphase bekannt.

EP 0 593 334 B1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Diisocyanaten in der Gasphase, wobei ein Rohrreaktor verwendet wird. Darin wird eine Vermischung der Edukte durch eine Einengung der Wände erreicht. Die Umsetzung erfolgt im Temperaturbereich von 250 °C bis 500 °C. Das Verfahren ist jedoch problematisch, da die Vermischung der Eduktströme allein über eine Verengung der Rohrwand im Vergleich zur Anwendung eines richtigen Mischorgans schlecht funktioniert. Eine schlechte Vermischung führt üblicherweise zu einer unerwünscht hohen Feststoffbildung. Bspw. können sich Harnstoffe aufgrund von einer Reaktion von bereits gebildetem Isocyanat mit noch nicht abreagiertem Ausgangsamin bilden.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese insbesondere bei der Umsetzung von aromatischen Diaminen mit Phosgen in der Gasphase zu beobachtende Bildung von Feststoffen zu minimieren, um so eine großtechnisch durchführbare Phosgenierung von aromatischen Diaminen in der Gasphase zu ermöglichen. Dabei fokussieren sich die Verbesserungen in dem Verfahren zur

größtechnischen Phosgenierung von aromatischen Diaminen in der Gasphase auf die Verbesserung der Vermischung der Eduktströme sowie eine Vergleichmäßigung der Strömung in dem Gasphasenreaktor, die zu einer verlängerten Betriebszeit des Gasphasenreaktors führen. Neben schlechter Vermischung der Edukte trägt auch eine zu große thermische Belastung des aromatischen Diamins zu einer erhöhten Feststoffbildung bei, etwa durch Ammoniakabspaltung und nachfolgende Bildung von Ammoniumchlorid, das sich speziell bei der Rückgewinnung des im Überschuss eingesetzten Phosgen in den entsprechenden Apparaten niederschlagen kann.

EP 0 570 799 B1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Diisocyanaten, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des zugehörigen Diamins mit dem Phosgen in einem Rohrreaktor oberhalb der Siedetemperatur des Diamins innerhalb einer mittleren Verweilzeit von 0,5 bis 5 Sekunden durchgeführt wird, und bei dem die mittlere Abweichung von der mittleren Verweilzeit weniger als 6 % beträgt. Die Einhaltung dieser Kontaktzeit wird dadurch erreicht, dass die Reaktion in einer Rohrströmung durchgeführt wird, die entweder durch eine Reynolds-Zahl von oberhalb 4.000 oder einer Bodenstein-Zahl von oberhalb 100 charakterisiert wird. Wird die Rohrströmung durch eine Reynoldszahl oberhalb 4000 charakterisiert, ist nachteilig auch hier, dass wegen der notwendigen hohen Strömungsgeschwindigkeiten die Realisierung der zur vollständigen Umsetzung der Amine notwendigen Verweilzeit nur in sehr langen Misch- und Reaktorrohren möglich ist. Nach der Lehre von EP 0 570 799 B1 führen sowohl zu lange als auch zu kurze Verweilzeiten zu unerwünschter Feststoffbildung, so dass eine Vergleichmäßigung der Strömung in dem Reaktionsraum erforderlich und vor allem eine Rückvermischung der Komponenten in dem Reaktionsraum auszuschließen ist. EP 0 570 799 B1 offenbart, dass zur Erzeugung entsprechend kurzer Mischzeiten im Prinzip bekannte Methoden auf Basis von Mischaggregaten mit bewegten oder statischen Mischorganen, bevorzugt statischen Mischorganen, eingesetzt werden können, wobei nach der Lehre von EP 0 570 799 B1 insbesondere die Anwendung des Strahlmischerprinzips (Chemie-Ing.-Techn. 44 (1972) S. 1055, Abb. 10) ausreichend kurze Mischzeiten liefert. EP 0 570 799 B1 geht jedoch nicht näher auf die Bedingungen zur Verdampfung des Diamins und die Druckverhältnisse zwischen Verdampfungsraum und Reaktionsraum ein.

Maßnahmen zur Vergleichmäßigung der Strömungsverhältnisse sind ebenfalls Gegenstand von **EP 1 362 847 B1**. EP 1 362 847 B1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Diisocyanaten in der Gasphase, bei dem durch eine verbesserte Reaktionsführung in Rohrreaktoren durch strömungstechnische Maßnahmen wie der Vergleichmäßigung und Zentrierung der Eduktströme zeitliche Schwankungen der Temperatur und eine Asymmetrie in der Temperaturverteilung vermieden werden, die nach der Lehre von EP 1 362 847 B1 zu

Anbackungen und Verstopfungen im Reaktor und damit zur Verkürzung der Betriebszeit der Reaktoren führen.

Nach der Lehre von **EP 1 449 826 A1** steht bei der Umsetzung der aromatischen Diamine mit Phosgen in der Gasphase die Umsetzung des Phosgens mit dem Diamin zu dem Diisocyanat in Konkurrenz zu der Folgereaktion des Diamins mit dem Diisocyanat zum entsprechenden Harnstoffoligomer, wobei eine verbesserte Mischung der Edukte Phosgen und Diamin bei gleichzeitiger Vermeidung von Rückströmung im Rohrreaktor die Selektivität der Diisocyanatbildung erhöht und die Harnstoffbildung reduziert. Dadurch lassen sich nach der Lehre von **EP 1 449 826 A1** die Mengen an Kondensationsprodukt im Rohrreaktor verringern, die aufgrund ihrer Ablagerung an der Reaktorwand zu einer Verkleinerung des freien Rohrquerschnitts und zu allmählichem Druckanstieg im Reaktor führen und letztlich die Betriebszeit des Verfahrens bestimmen. Zur verbesserten Vermischung der Edukte Phosgen und Diamin offenbart **EP 1 449 826 A1** den Einsatz einer sog. Mehrfachdüse. **EP 1 449 826 A1** offenbart jedoch keine Details zur Überführung der Diamine in den gasförmigen Zustand und zu den Druckverhältnissen zwischen Verdampfungsraum und Reaktionsraum.

Apparative Lösungen zur verbesserten Mischung der Edukte offenbaren ebenfalls **EP 1 526 129 A1**, **DE 103 59 627 A1** und **WO 2007/028 715 A1**, wobei strömungstechnische Maßnahmen zur Drallerzeugung (**EP 1 526 129 A1** [e]), konzentrisch angeordnete Ringspaltdüsen mit singulärer (**DE 103 59 627 A1**[e],) oder mehrfacher Amineinspeisung (**WO 2007/028 715 A1**) wie auch mehrere, parallel zur Achse eines Rohrreaktors angeordnete Amindüsen (**EP 1 449 826 A1**) zum Einsatz kommen.

Gemäß der Lehre von **EP-A-1 526 129** hat eine Erhöhung der Turbulenz des Eduktstromes in der Zentraldüse einen positiven Einfluss auf die Durchmischung der Reaktanden und damit auf die Gasphasenreaktion insgesamt. Als Folge der besseren Durchmischung nimmt die Neigung zur Nebenproduktbildung ab und die erforderliche Verweilzeit und somit Reaktorbaulänge sinken deutlich.

EP 1 526 129 A1 offenbart bei einem Einsatz einer Spiralwendel als Turbulenz erzeugendem Einbauelement in der Zentraldüse eine Verkürzung der Mischstrecke auf 42 % der ursprünglichen Länge. **EP 1 526 129 A1** beschreibt zwar die Notwendigkeit, dass das Amin vor der Zuführung in den Reaktionsraum verdampft werden muss. Da allerdings keinerlei Daten zu den entsprechenden Druckverhältnissen offenbart werden, muss der Fachmann davon ausgehen, dass das Druckniveau im Verdampfungsraum höher ist als am Eintritt des Reaktionsraumes, um die gewünschte Stromführung zu realisieren.

Doch nicht nur die physikalisch-technischen Reaktionsbedingungen sondern ebenfalls die Eigenschaften der in die Umsetzung mit Phosgen in der Gasphase eingesetzten aromatischen Amine waren Gegenstand offenbarter Verfahren.

- 5 So müssen nach der Lehre von **WO 2008 / 071 564 A1** Amine, die in einer Gasphasenphosgenierung zu den entsprechenden Isocyanaten umgesetzt werden sollen, bestimmte Erfordernisse erfüllen. Danach sind speziell solche Amine geeignet, die sich während der Dauer der Reaktion unter den herrschenden Reaktionsbedingungen in dem Gasphasenreaktor zu höchstens 2 mol%, besonders bevorzugt zu höchstens 1 mol% und ganz besonders bevorzugt zu höchstens 0,5 mol% zersetzen. Nach der Lehre von WO 2008 / 071 564 A1 sind dies aliphatische oder
- 10 cycloaliphatische Amine, es können aber auch aromatische Amine verwendet werden, sofern sich diese ohne signifikante Zersetzung in die Gasphase überführen lassen. Anweisungen, wie sich die als geeignet bezeichneten aromatischen Diamine ohne signifikante Zersetzung in die Gasphase überführen lassen oder wie eine Zersetzungsneigung wenigstens vermindert werden kann, sind der WO 2008 / 071 564 A1 jedoch nicht zu entnehmen.
- 15 Eine spezielle Verdampfungstechnik unter Beachtung der thermischen Belastung der in einer Gasphasenphosgenierung eingesetzten Amine offenbart EP 1 754 698 A2. Nach der Lehre von EP 1 754 698 A1 werden die in dem Reaktor zur Umsetzung der eingesetzten Amine mit Phosgen zu beobachtenden Ablagerungen zum Ersten durch die Zersetzung der eingesetzten Amine während der Reaktion verursacht. Zum Zweiten führen lange Verweilzeiten in der Verdampfung
- 20 und Überhitzung speziell bei Einsatz von aliphatischen Aminen zu einer partiellen Zersetzung der eingesetzten Amine unter Ammoniakabspaltung. Diese speziell bei Einsatz von aliphatischen Aminen zu beobachtende partielle Zersetzung unter Ammoniakabspaltung während der Verdampfung vermindert nicht nur die Ausbeute, sondern es bilden sich bei der nachfolgenden Phosgenierungsreaktion auch Ablagerungen von Ammoniumchlorid in den nach geschalteten
- 25 Rohrleitungen und Apparaten. Die Anlagen müssen dann relativ häufig gereinigt werden, wobei entsprechende Produktionsverluste entstehen. EP 1 754 698 A1 beschreibt, dass diese Nachteile insbesondere bei den üblicherweise für die Verdampfung und Überhitzung der Amine eingesetzten Rohrbündelwärmetauschern, Plattenwärmetauschern oder Fallfilmverdampfern auftreten. Als technische Lösung offenbart diese Schrift die Ammoniakabspaltung während der Verdampfung
- 30 dadurch zu unterdrücken, dass für die Verdampfung und Überhitzung der aliphatischen Amine spezielle Milli- oder Mikrowärmetauscher eingesetzt werden sollten.

Nachteilig an der in der Schrift EP 1 754 698 A1 offenbarten Mikrowärmetauschern sind die sehr kleinen Kanäle, so dass bereits sehr kleine Feststoffmengen, die in technischen Prozessen stets vorhanden sind, zu einer Verstopfung führen, und somit die Betriebszeit der Verdampfers

reduzieren. Weiterhin nachteilig an der offenbarten Totalverdampfung der Amine ist, dass die Amine keine nicht verdampfbaren Bestandteile enthalten dürfen, weil sich diese sonst zwangsläufig als fester Rückstand auf der Verdampferoberfläche ablagern, damit den Wärmeübergang verschlechtern und schließlich zur Verstopfung des Verdampfers führen. Die Bereitstellung von
5 Aminen in der geforderten Qualität ist im technischen Prozess jedoch sehr aufwendig und teuer. Somit wird durch die Lehre dieser Schrift zwar die Betriebszeit des Reaktors verbessert, die Betriebszeit des Verdampfers jedoch deutlich verschlechtert, so dass die gesamte Betriebszeit der Produktionsanlage nicht vorteilhaft verbessert wird.

Die Minimierung der thermischen Belastung der Amine bei ihrer Verdampfung zur Umsetzung mit
10 Phosgen in der Gasphase ist ebenfalls Gegenstand von **EP 1 935 876 A1**. EP 1 935 876 A1 offenbart, dass die Amine vor der Umsetzung mit Phosgen in der Regel verdampft und auf 200 °C bis 600 °C erhitzt und gegebenenfalls verdünnt mit einem Inertgas wie N₂, He, Ar oder mit den Dämpfen eines inerten Lösungsmittels, z. B. aromatischen Kohlenwasserstoffen ggf. mit Halogensubstitution, wie z. B. Chlorbenzol oder o-Dichlorbenzol, dem Reaktionsraum zugeführt
15 werden. Nach Lehre dieser Schrift kann die Verdampfung der Ausgangsamine in allen bekannten Verdampfungsapparaturen erfolgen, bevorzugt werden Verdampfungssysteme eingesetzt, bei denen ein kleiner Arbeitsinhalt mit einer hohen Umwälzleistung über einen Fallfilmverdampfer geführt wird und dabei zur Minimierung der thermischen Belastung der Ausgangsamine der Verdampfungsvorgang ggf. unter Zusp eisung von Inertgas und / oder Dämpfen eines inerten
20 Lösungsmittels unterstützt wird.

WO 2010/010 135 A1 offenbart ein Verfahren, bei dem die Edukte Amin und Phosgen mittels eines Ejektors in eine Mischzone überführt werden, an welche sich ein Diffusor zur Erhöhung von Druck und Temperatur anschließt. Dies erlaubt es, das Amin bei einem geringeren Druck als im Reaktor herrscht zu verdampfen, wodurch die Siedetemperatur des Amins herabgesetzt wird.
25 Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass die Druckabsenkung im Aminverdampfer stark vom Mengenverhältnis Amin : Phosgen und somit vom Phosgenüberschuss abhängig ist. Somit hat eine Änderung der Reaktionsbedingungen immer auch Einfluss auf den Druck im Aminverdampfer und die dort herrschende Temperatur.

30 Es wäre wünschenswert, den Amin- und Phosgenstrom in weiten Grenzen unabhängig voneinander einstellen zu können, um Reaktionsführung und Aminverdampfung unabhängig voneinander beeinflussen zu können, wie dies zum Beispiel bei Änderung des dem Reaktor zugeführten Diamin-Mengenstroms notwendig ist. Insbesondere wäre eine Verfahrensführung wünschenswert, die es ermöglicht

- die jeweiligen Inertgasanteile in den Eduktströmen frei und unabhängig voneinander einstellen zu können, um zum Beispiel unnötigen Gasballast und eine aufwändige Ausschleusung bzw. Rückführung zu vermeiden und um auch bei sich ändernden Diamin-Mengenströmen zum Reaktionsraum hin immer im günstigsten Bereich der Fluidströmung arbeiten zu können, 5
- den Phosgenvordruck bei gegebenem Druck im Reaktionsraum so gering wie möglich halten zu können, um den Sicherheitsanforderungen im Umgang mit Phosgen besser gerecht zu werden, und
- den regeltechnischen Aufwand der Eduktsteuerung aus Kosten- und Verfügbarkeitsgründen so einfach wie möglich zu halten. 10

Trotz der vielen Versuche, die Umsetzung von Aminen mit Phosgen in der Gasphase zu optimieren und die dabei häufig zu beobachtende Bildung von Feststoffen zu minimieren, besteht daher ein weiterer Bedarf zur Verbesserung der Gasphasenphosgenierung von Aminen.

- 15 Diesem Bedarf Rechnung tragend ist ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Bereitstellung eines Verfahrens zur Gasphasenphosgenierung von primären Diaminen, das die Überführung des zu phosgenierenden Diamins in die Gasphase möglichst schonend ausgestaltet und in der Wahl der Prozessparameter möglichst viele Freiheitsgrade ermöglicht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dabei insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines 20 Diisocyanats durch Umsetzung des korrespondierenden primären Diamins mit Phosgen in der Gasphase, worin

- (i) das primäre Diamin getrennt vom Phosgen bei einem Druck p_1 in die Gasphase überführt wird, sodass ein gasförmiger, das Diamin enthaltender Eduktstrom A erhalten wird,
- (ii) der in (i) erhaltene Eduktstrom A durch ein Druckerhöhungselement geführt wird, in dem der Druck des Eduktstroms A auf einen Wert $p_2 > p_1$ erhöht wird, wobei die Druckdifferenz $p_2 - p_1$ bevorzugt 50 mbar bis 1500 mbar beträgt. 25
- (iii) ein Phosgen enthaltender gasförmiger Eduktstrom P, der unter dem Druck p_3 steht, in einer Mischvorrichtung mit dem Strom A aus Schritt (ii) vermischt wird, wobei p_3 bevorzugt größer als oder gleich p_2 , besonders bevorzugt größer als und ganz besonders bevorzugt um 10 mbar bis zu 100 mbar größer als p_2 ist, und 30

- (iv) der in (iii) erhaltene Mischstrom aus den Eduktströmen A und P in einem Reaktionsraum bei einem Druck p_4 zum Diisocyanat umgesetzt wird, wobei p_4 bevorzugt kleiner als p_2 und kleiner als p_3 ist.

- 5 Unter dem Begriff *primäres Diamin* werden erfindungsgemäß sowohl aliphatische als auch aromatische primäre Diamine zusammengefasst.

Sämtliche *Druckangaben* beziehen sich auf absolute Drücke.

- Unter *Umsetzung in der Gasphase* ist zu verstehen, dass die Diamine im gasförmigen Zustand zu den Diisocyanaten reagieren und im Verlauf der Reaktion sämtliche vorhandenen Komponenten
10 (Edukte, Produkte, Zwischenprodukte, ggf. Nebenprodukte, ggf. Inertstoffe) während des Durchgangs durch den Reaktionsraum zu mindestens 95,0 Massen-%, bevorzugt zu mindestens 98,0 Massen-%, besonders bevorzugt zu mindestens 99,0 Massen-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 99,8 Massen-% und speziell zu mindestens 99,9% jeweils bezogen auf die Gesamtmasse aller vorhandenen Komponenten, in der Gasphase verbleiben.

- 15 Unter *Reaktionsraum* wird dabei der Raum verstanden, in welchem die Voraussetzungen für eine Gasphasenreaktion von primärem Diamin (bzw. Zwischenprodukten) mit Phosgen zum gewünschten Diisocyanat gegeben sind. Der Reaktionsraum beginnt also an der Stelle, an welcher der gasförmige Diaminstrom und der gasförmige Phosgenstrom zum ersten Mal miteinander unter Bedingungen, die eine Reaktion ermöglichen, in Kontakt treten und endet an der Stelle, an der
20 entweder der aus Produkten, Nebenprodukten, ggf. nicht umgesetzten Edukten und Zwischenprodukten sowie ggf. zugesetzten inerten Stoffen bestehende Gasstrom in eine Vorrichtung zur Verflüssigung des gebildeten Diisocyanats (Kondensations- oder Quenchstufe) geführt oder die Reaktion durch Einleiten anderer geeigneter Maßnahmen (z. B. plötzliche Temperaturniedrigung) abgebrochen wird. Der Reaktionsraum befindet sich in einer technischen
25 Vorrichtung zur Durchführung von chemischen Reaktionen, dem *Reaktor*. Im einfachsten Fall ist der Reaktionsraum identisch mit dem Innenvolumen des Reaktors.

- Die *Überführung des primären Diamins in die Gasphase* erfolgt in einem *Verdampfungsraum*. Der Verdampfungsraum befindet sich in einer technischen Vorrichtung zur Verdampfung von Flüssigkeiten, dem *Verdampfer*. Im einfachsten Fall ist der Verdampfungsraum identisch mit dem
30 Innenvolumen des Verdampfers.

Unter einem *Druckerhöhungselement*, wird im Rahmen dieser Erfindung eine technische Vorrichtung zur Erhöhung des Drucks p_1 auf den Wert p_2 verstanden. Drücke werden im Rahmen

dieser Erfindung bevorzugt mittels handelsüblicher, dem Fachmann bekannten Drucktransmitter gemessen.

5 Nachfolgend wird die Erfindung im Detail erläutert. Verschiedene Ausführungsformen der Erfindung sind dabei beliebig miteinander kombinierbar, sofern sich für den Fachmann aus dem Kontext nicht eindeutig das Gegenteil ergibt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt solche primären Diamine verwendet, die problemlos ohne Zersetzung in die Gasphase überführt werden können oder bei denen eine inhärent vorhandene Zersetzungsneigung durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens auf ein
10 akzeptables Maß zurückgedrängt werden kann. Ein „akzeptables Maß“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass bevorzugt weniger als 1 mol%, besonders bevorzugt weniger als 0,7 mol% und ganz besonders bevorzugt weniger als 0,1 mol% des primären Diamins bei der Überführung in die Gasphase zersetzt werden.

Sowohl aliphatische bzw. cycloliphatische (d. h. Diamine, bei denen die Aminogruppe(n) an
15 Kohlenstoffatome einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Struktur gebunden ist/sind) als auch aromatische Amine (d. h. Amine, bei denen die Aminogruppe(n) an Kohlenstoffatome einer aromatischen Struktur gebunden ist/sind) sind für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet.

Aus der Reihe der aliphatischen oder cycloaliphatischen Diamine sind besonders solche geeignet, die 1 bis 15 Kohlenstoffatome besitzen. Bevorzugt werden 1,6-Diamino-hexan, 1-Amino-3,3,5-
20 trimethyl-5-aminomethylcyclohexan (IPDA) und 4,4'-Diaminodicyclohexylamin verwendet. Besonders bevorzugt verwendet wird 1,6-Diaminohexan (HDA).

Aus der Reihe der aromatischen Diamine sind besonders solche geeignet, die ein bis zwei aromatische Ringe enthalten. Beispiele für bevorzugte aromatische Diamine sind Toluylendiamin (TDA), insbesondere 2,4-TDA und 2,6-TDA und Gemische daraus, Diaminobenzol (alle Isomere),
25 Naphthylidiamin (NDA, alle Isomere) und 2,2', 2,4'- oder 4,4'-Methyldiphenyldiamin (MDA) oder Isomerengemische davon. Besonders bevorzugt ist Toluylendiamin (TDA), insbesondere sind 2,4-TDA und 2,6-TDA und deren Gemische bevorzugt.

Die Ausgangsdiamine werden im erfindungsgemäßen Verfahren zunächst in einem Verdampfungsraum in die Gasphase überführt (**Schritt (i)**). Dies geschieht bevorzugt mit Hilfe von
30 mindestens einer Verdampfungsvorrichtung wie aus dem Stand der Technik, zum Beispiel aus EP-A-2196455, bekannt. Die Diamine werden auf 180 °C bis 600 °C, bevorzugt 190 °C bis 500 °C, besonders bevorzugt 200 °C bis 450 °C erhitzt, gegebenenfalls mit einem Inertgas wie N₂, He, Ar

oder mit den Dämpfen eines inerten Lösungsmittels, z. B. aromatischen Kohlenwasserstoffen, ggf. mit Halogensubstitution, wie z. B. Chlorbenzol oder o-Dichlorbenzol, verdünnt und dem Reaktionsraum zugeführt. Dabei besteht der Eduktstrom A bevorzugt zu 99,95 mol-% bis 75 mol-% aus dem zu phosgenierenden Diamin und zu 0,05 mol-% bis 25 mol-% aus einem
5 Inertgas, welches besonders bevorzugt Stickstoff ist.

Erfindungsgemäß liegt das Druckniveau im Verdampfungsraum für das Diamin bei einem Wert p_1 , der geringer ist als der Druck p_2 , unter dem das Diamin bei Eintritt in die Mischvorrichtung steht. Der Druck p_2 muss mindestens so groß sein wie der im Reaktionsraum herrschende Druck (nachfolgend p_4). Der Druck p_4 wird bevorzugt am Eintritt in den Reaktionsraum gemessen. Da
10 bei Durchlaufen der Mischvorrichtung oft ein apparativ bedingter Differenzdruck zu überwinden ist (Druckverlust über die Mischeinrichtung), ist es in einem solchen Fall erforderlich, p_2 (entsprechend der Größe des Druckverlusts über die Mischeinrichtung) größer als p_4 zu wählen. Bevorzugt liegt der Druck p_1 50 mbar bis 1500 mbar, besonders bevorzugt 75 mbar bis 1400 mbar und ganz besonders bevorzugt 100 mbar bis 1250 mbar unterhalb des Druckes p_2 . Unter dem
15 Druck p_1 , bei dem das Diamin in die Gasphase überführt wird, wird der von Verdampfungsraum bis Eingang Druckerhöhungselement herrschende Druck verstanden. Dieser Druck p_1 wird bevorzugt am Eingang des Druckerhöhungselements gemessen.

Bevorzugt beträgt der Druck bei der Überführung des Diamins in die Gasphase (p_1) 50 mbar bis 1500 mbar. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann die Überführung des Diamins in die
20 Gasphase grundsätzlich zwar sowohl bei gegenüber Normaldruck (1013 mbar) vermindertem als auch erhöhtem Druck durchgeführt werden. Je kleiner jedoch p_1 ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit von Zersetzungsreaktionen, sodass möglichst kleine Drücke p_1 zu bevorzugen sind. Andererseits kann p_1 nicht beliebig klein gewählt werden, weil sonst die zu überwindende Druckdifferenz $p_2 - p_1$ zu groß würde. Daher sind die in der industriellen Praxis zu wählenden
25 Drücke p_1 bestimmt durch die konkreten Randbedingungen (Art des Diamins, Art des Druckerhöhungselements, ggf. vorhandener Druckverlust über die Mischeinrichtung, optimaler Reaktionsdruck p_4). Im Fall von TDA als dem zu phosgenierendem Diamin hat sich ein bevorzugter Druck p_1 von 50 mbar bis 1500 mbar, besonders bevorzugt von 75 mbar bis 1400 mbar, ganz besonders bevorzugt von 100 mbar bis 1250 mbar bewährt, wobei der optimale
30 Reaktionsdruck p_4 bevorzugt 80 bis 2500 mbar, besonders bevorzugt 120 mbar bis 2400 mbar und ganz besonders bevorzugt 150 mbar bis 2200 mbar beträgt.

Die Überführung der Diamine in die Gasphase in einem Verdampfungsraum kann in allen aus dem Stand der Technik bekannten Verdampfertypen erfolgen. Bevorzugt werden solche Verdampfertypen eingesetzt, bei denen ein kleiner Arbeitsinhalt mit einer hohen Umwälzleistung

über einen Fallfilmverdampfer geführt wird und dabei zur Minimierung der thermischen Belastung der Ausgangsdiamine der Verdampfungsvorgang – wie oben ausgeführt – ggf. durch Zusp eisung von Inertgas und / oder Dämpfen eines inerten Lösungsmittels unterstützt wird. Bevorzugt können auch Rohrbündelwärmetauscher oder Plattenwärmetauscher, gegebenenfalls mit Umpumpkreislauf, eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können auch Verdampfungsapparaturen eingesetzt werden, bei denen ein kleiner Arbeitsinhalt über zumindest einen Mikrowärmeaustauscher oder Mikroverdampfer umgewälzt wird. Der Einsatz entsprechender Wärmeaustauscher für die Verdampfung von Diaminen wird z. B. in EP 1 754 698 A2 offenbart. Bevorzugt werden im Rahmen dieser Erfindung die in den Absätzen [0007] bis [0008] und [0017] bis [0039] der in EP 1 754 698 A2 offenbarten Apparate eingesetzt.

Die gasförmigen Diamine können noch Anteile an unverdampften Tröpfchen der Diamine enthalten, d. h. als Aerosole vorliegen. Bevorzugt enthalten die gasförmigen Diamine jedoch im Wesentlichen keine Tröpfchen an unverdampften Diaminen. In diesem Zusammenhang bedeutet „im Wesentlichen“, dass maximal 0,5 Massen-% des Diamins, besonders bevorzugt maximal 0,05 Massen-% des Diamins, bezogen auf die Gesamtmasse des Diamins, in Form von unverdampften Tröpfchen vorliegen und der restliche Teil des Diamins gasförmig vorliegt. Ganz besonders bevorzugt enthalten die gasförmigen Diamine keine Tröpfchen an unverdampften Diaminen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das gasförmige Diamin nach dem Austritt aus dem Verdampfer und vor Durchlaufen des Druckerhöhungselements überhitzt. Dabei wird die Temperatur, die das gasförmige Diamin bei Austritt aus dem Verdampfer hat (T_1) auf einen Wert T_{11} erhöht, und zwar bevorzugt um bis zu 150 °C, besonders bevorzugt um bis zu 120 °C, ganz besonders bevorzugt um bis zu 90 °C. Dadurch wird sichergestellt, dass die Temperatur des gasförmigen Diamins signifikant oberhalb seines Taupunkts liegt. Dadurch wird vermieden, dass Teile des gasförmigen Diamins auf dem Weg vom Verdampfer zum Druckerhöhungselement, im Druckerhöhungselement oder auf dem Weg vom Druckerhöhungselement zum Reaktionsraum kondensieren. Durch Kondensation würden sich Flüssigkeitstropfen bilden, die zu Anbackungen an den Wänden oder Beschädigungen im Druckerhöhungselement führen können. Die Überhitzung bereits gasförmig vorliegenden Diamins kann bei entsprechend geringer Verweilzeit ohne große Gefahr von Zersetzungsreaktionen durchgeführt werden. Im Druckerhöhungselement selbst wird dann der Druck des Diamins auf p_2 gesteigert, wobei es zu einer weiteren, im Vergleich zur Erhöhung von T_1 auf T_{11} in der Regel geringeren, Temperaturerhöhung auf den Wert T_2 kommt.

Weiterhin erfolgt die Verdampfung und Überhitzung des Ausgangsdiamins bevorzugt mehrstufig, um unverdampfte Tröpfchen im gasförmigen Eduktstrom A zu vermeiden. Bevorzugt sind Verdampfungs- und Überhitzungsschritte, in denen zwischen den Verdampfungs- und Überhitzungssystemen Tröpfchenabscheider eingebaut sind und / oder die

5 Verdampfungsapparaturen auch die Funktion eines Tröpfchenabscheiders besitzen. Geeignete Tröpfchenabscheider sind z. B. beschrieben in „Droplet Separation“, A. Bürkholz, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim – New York – Basel – Cambridge, 1989. Nach Verlassen des in Strömungsrichtung letzten Überhitzers wird der auf seine Solltemperatur vorgeheizte gasförmige Eduktstrom A dem Druckerhöhungselement zugeführt. Nach Verlassen des in Strömungsrichtung

10 letzten Überhitzers wird der auf seine Solltemperatur vorgeheizte gasförmige Eduktstrom A mit einer mittleren Verweilzeit zwischen Austritt aus dem letzten Überhitzer und Eintritt in den Reaktionsraum von bevorzugt 0,01 s bis 60 s, ganz besonders bevorzugt von 0,01 s bis 30 s, insbesondere bevorzugt 0,01 s bis 15 s, dem Reaktionsraum zur Umsetzung zugeführt.

15 Da der Druck im Reaktionsraum p_4 erfindungsgemäß größer ist als der Druck im Verdampfungsraum p_1 , muss der Eduktstrom A zur Förderung in den Reaktionsraum (und zuvor durch die Mischvorrichtung) ein Druckerhöhungselement durchlaufen (**Schritt (ii)**). Dieses ist bevorzugt ein Verdichter. Denkbar sind hier alle dem Fachmann bekannten Vorrichtungen zur Komprimierung und Förderung von Prozessgasen, wie z. B. Kolbenverdichter,

20 Schraubenverdichter, Drehkolbenverdichter oder Turboverdichter. Geeignete Verdichter sind beispielsweise beschrieben in: „Pre-Designed Turboverdichter (Turbogebläse)“, Herausgeber und Copyright 2010: Siemens AG, Energy Sector Freyeslebenstraße 1, 91058 Erlangen, Deutschland. Bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem das Druckerhöhungselement, das der Eduktstrom A durchläuft, ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

25 Kolbenverdichter, Schraubenverdichter, Drehkolbenverdichter und Turboverdichter.

Bevorzugt wird der Eduktstrom A im Druckerhöhungselement auf einen Druck p_2 von 100 mbar bis 3000 mbar, besonders bevorzugt von 150 mbar bis 2800 mbar, ganz besonders bevorzugt von 200 mbar bis 2500 mbar verdichtet. Bevorzugt beträgt die Druckdifferenz $p_2 - p_4$ 20 mbar bis 800 mbar, besonders bevorzugt 20 mbar bis 500 mbar, ganz besonders bevorzugt 30 mbar bis 400

30 mbar und außerordentlich ganz besonders bevorzugt 50 mbar bis 300 mbar.

Die erfindungsgemäße Vorgehensweise aus (a) Überführung des Diamins in die Gasphase bei einem relativ niedrigem Druck p_1 (und damit relativ niedriger Temperatur), (b) ggf. Überhitzung des erhaltenen Eduktstroms A und (c) Verdichtung des Eduktstroms A auf einen Druck

$p_2 \geq p_4 \geq p_1$ ist für das zu phosgenierende Diamin wesentlich schonender als die sofortige Überführung des Diamins in die Gasphase bei einem Druck p_2 .

Zur Bereitstellung des phosgenhaltigen Eduktstroms P in **Schritt (iii)** wird Phosgen bei einem Druck p_3 auf Temperaturen von 200 °C bis 600 °C erhitzt und gegebenenfalls verdünnt mit einem Inertgas wie N₂, He, Ar oder mit den Dämpfen eines inerten Lösungsmittels, z. B. aromatischen Kohlenwasserstoffen ohne oder mit Halogensubstitution, wie z. B. Chlorbenzol oder o-Dichlorbenzol. Die zuvor genannten Verdünnungsmittel können auch schon während der Erhitzung des Phosgens zugegen sein. Der so erhaltenene Eduktstrom P, der unter dem Druck p_3 steht, wird der Mischvorrichtung zugeführt. Bevorzugt umfasst der Eduktstrom P von 99,95 mol-% bis 75 mol-% Phosgen und von 0,05 mol-% bis 25 mol-% Inertgas oder Dämpfe eines inerten Lösungsmittels. Besonders bevorzugt wird ein Inertgas eingesetzt, ganz besonders bevorzugt Stickstoff. Der Eduktstrom P wird der Mischvorrichtung bevorzugt ohne vorhergehende Verdichtung zugeführt. Der Druck p_3 , unter dem der Eduktstrom P steht, beträgt bevorzugt von 100 mbar bis 3000 mbar, besonders bevorzugt von 150 mbar bis 2800 mbar und ganz besonders bevorzugt von 200 mbar bis 2500 mbar. Die Druckdifferenz $p_3 - p_4$ beträgt bevorzugt 20 mbar bis 800 mbar, besonders bevorzugt 20 mbar bis 500 mbar, ganz besonders bevorzugt 30 mbar bis 400 mbar und außerordentlich ganz besonders bevorzugt 50 mbar bis 300 mbar.

Die Mischung der Eduktströme A und P in der Mischvorrichtung kann auf verschiedene Weisen realisiert werden. Unabhängig von der Ausgestaltung der Mischvorrichtung im Detail wird bei der Vermischung und der weiteren Reaktion im Reaktionsraum über technische Maßnahmen, z. B. eine ausreichende Isolierung zur Vermeidung von Abstrahlungsverlusten, der Gefahr einer erneuten Tröpfchenbildung begegnet. Die Mischvorrichtung wird häufig einen apparativen Differenzdruck $\Delta p_{\text{Mischung}}$ aufweisen, d. h. p_2 und p_3 müssen in einem solchen Fall jeweils mindestens gleich der Summe aus p_4 (Druck im Reaktionsraum) und dem apparativen Differenzdruck $\Delta p_{\text{Mischung}}$ sein.

Zur Durchführung kurzer Mischzeiten sind beispielsweise Mischaggregate oder Mischzonen mit bewegten oder statischen Mischorganen (bspw. Düsen) geeignet. Bevorzugt sind statische Mischer in Mischzonen, wie sie zum Beispiel in EP-B-1 362 847, EP-B-1 526 129 oder EP-B-1 555 258 beschrieben und der Gruppe der Glatstrahldüsen und Düsen mit turbulenz erzeugenden Elementen zuzuordnen sind. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren die in den Absätzen [0008] bis [0014] und [0023] bis [0026] der EP 1362847, die in den Absätzen [0008] bis [0013] und [0022] bis [0027] der EP 1526129 oder die in den Absätzen [0007] bis [0011] und [0020] bis [0027] der EP-B-1 555 258 offenbarten Apparate eingesetzt. Alternativ zu den genannten Mischaggregaten können auch die in EP-A-1 449 826 in den Abschnitten [0011], [0012] und

[0019] bis [0027] offenbaren mehreren, parallel zur Achse des Rohrreaktors angeordneten Düsen (Mehrfachdüsen) eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt kommen Reaktoren mit im Wesentlichen rotationssymmetrischen Reaktionsräumen zum Einsatz, bei denen die gasförmigen Edukte, ggf. verdünnt mit Inerten, dem
5 zumindest einen Mischraum nach dem Strahlmischerprinzip (Chemie-Ing. Techn. 44 (1972) S. 1055, Abb. 10) zugeführt werden. Bevorzugt treten dabei die eingespeisten Stoffströme mit einem Geschwindigkeitsverhältnis von 2-20, besonders bevorzugt 3-15, ganz besonders bevorzugt 4-12, in den zumindest einen Mischraum der Reaktoren ein. Bevorzugt wird dabei dem zumindest einen Mischraum der Reaktoren das Amin, ggf. verdünnt mit Inerten, mit der höheren
10 Strömungsgeschwindigkeit zugeführt.

In **Schritt (iv)** erfolgt die weitere Umsetzung der in Schritt (iii) erhaltenen Mischung aus Amin und Phosgen zum Diisocyanat im Reaktionsraum. Bevorzugt weisen weder der Reaktionsraum (noch die Mischvorrichtung) Heizflächen auf, die Anlass zu einer thermischen Belastung mit der Folge
15 von Folgereaktionen wie Isocyanurat- oder Carbodiimidbildung Anlass geben können, noch Kühlflächen auf, die bevorzugt Anlass zu einer Kondensation mit der Folge von Ablagerung hochsiedender Polymerkomponenten geben können. Die Edukte Phosgen und Diamin werden so, abgesehen von etwaigen Abstrahlungs- und Ableitungsverlusten, bevorzugt adiabat (d. h. ohne technische Maßnahmen zur Abfuhr der Reaktionswärme) umgesetzt. Dabei wird die adiabate
20 Temperaturerhöhung der Mischvorrichtung und im Reaktionsraum allein über die Temperaturen, Zusammensetzungen und relativen Dosierungen der Eduktströme sowie der Verweilzeit in der Mischvorrichtung und dem Reaktionsraum eingestellt. Eine isotherme Umsetzung ist grundsätzlich auch denkbar, allerdings muss bei der Abfuhr der Reaktionswärme unbedingt darauf geachtet werden, dass es nicht zu einer vorzeitigen Kondensation kommt.

Die Verweilzeit im Reaktionsraum beträgt bevorzugt 0,05 s bis 15 s, besonders bevorzugt 0,5 s bis 5 s. Der Druck p_4 (der Druck im Reaktionsraum) beträgt bevorzugt 0,08 bar bis 2,5 bar, besonders bevorzugt 0,12 bar bis 2,4 bar und ganz besonders bevorzugt 0,15 bar bis 2,2 bar. Die Umsetzung erfolgt bei einer Edukttemperatur von bevorzugt 200 °C bis 600 °C, besonders bevorzugt 201 °C bis 500 °C. Bevorzugt durchströmt das gasförmige Reaktionsgemisch den Reaktionsraum im
25 Wesentlichen ohne Rückvermischung. Dies wird dadurch erreicht, dass die Reaktionsmischung während des Durchströmens des Reaktionsraums ein Druckgefälle durchläuft (siehe unten für weitere Details).
30

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt die Durchsatzkapazität des eingesetzten Reaktors bei den erfindungsgemäß geforderten Reaktionsbedingungen > 1 t Diamin / h, bevorzugt $2 - 50$ t Diamin / h, besonders bevorzugt $2 - 18$ t Diamin / h. Besonders bevorzugt gelten diese Werte für Toluyldiamin, 1,6-Diamino-hexan
5 und für Isophorondiamin. Unter Durchsatzkapazität ist dabei zu verstehen, dass in dem Reaktor die genannte Durchsatzkapazität an Diamin pro Stunde umgesetzt werden kann.

Nach Durchlaufen des Reaktionsraums wird die Umsetzung abgebrochen, und zwar bevorzugt durch Abkühlung des Reaktionsgemisches auf eine Temperatur, bei der das gebildete Diisocyanat kondensiert, die jedoch noch oberhalb der Zersetzungstemperatur des entsprechenden
10 Carbamylchlorids liegt.

Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass das den Reaktionsraum kontinuierlich verlassende Gemisch, umfassend wenigstens Diisocyanat, Phosgen und Chlorwasserstoff, nach Verlassen des Reaktionsraumes durch ein inertes Lösungsmittel geleitet wird, worin das Diisocyanat gelöst wird, wie es bereits für andere Gasphasenphosgenierungen empfohlen wurde (EP 0 749 958 A1).

Bevorzugt erfolgt der Reaktionsabbruch jedoch dadurch, dass der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Reaktor zumindest eine Zone aufweist, in die zum Abbruch der Umsetzung der Amine und des Phosgens zu den entsprechenden Isocyanaten ein oder mehrere geeignete Flüssigkeitsströme („Quench-Flüssigkeiten“) eingesprüht werden. Dadurch kann, wie in EP
1 403 248 A1, Abschnitt [0009] bis [0019], beschrieben, eine rasche Abkühlung der Gasgemische
20 ohne den Einsatz kalter Flächen durchgeführt werden.

In einer besonders bevorzugten Form des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die zumindest eine Kühlzone in eine Quenchstufe, wie sie z. B. in den Abschnitten [0014] bis [0024], [0032] bis [0045] und [0048] von EP 403 248 A1 offenbart wurde, integriert. In einer besonders bevorzugten Form kommen mehrere Kühlzonen zum Einsatz, erfolgen Integration und Betrieb dieser zumindest
25 zwei Kühlzonen mit einer Quenchstufe, wie hinsichtlich Aufbau und Betrieb in EP 1 935 875 A1 offenbart.

Statt des integrierten Verbundes von der zumindest einen Kühlzone eines Reaktors mit einer Quenchstufe, wie sie in der EP 1 935 875 A1 offenbart wurde, ist ebenfalls der entsprechende integrierte Verbund der Kühlzonen mehrerer Reaktoren mit einer Quenchstufe möglich. Bevorzugt
30 ist jedoch der integrierte Verbund eines Reaktors mit zumindest einer Kühlzone mit einer Quenchstufe.

Unabhängig von der Art der gewählten Abkühlung wird die Temperatur der zumindest einen Abkühlzone bevorzugt so gewählt, dass sie einerseits oberhalb der Zersetzungstemperatur des dem

Diisocyanat entsprechenden Carbamylchlorids liegt. Andererseits sollen Isocyanat und gegebenenfalls das in dem gasförmigen Aminstrom und/oder gasförmigen Phosgenstrom als Verdünnungsmittel mit verwendete Lösungsmittel weitestgehend kondensieren bzw. sich weitestgehend in dem Lösungsmittel lösen, während überschüssiges Phosgen, Chlorwasserstoff und ggf. als Verdünnungsmittel mit verwendetes Inertgas die Kondensations- bzw. Quenchstufe weitestgehend nicht kondensiert bzw. nicht gelöst durchlaufen. Zur selektiven Gewinnung des Diisocyanats aus dem gasförmigen Reaktionsgemisch besonders gut geeignet sind bei einer Temperatur von 80 °C bis 200 °C, vorzugsweise 80 °C bis 180 °C gehaltene Lösungsmittel wie beispielsweise Chlorbenzol und/oder Dichlorbenzol, oder in diesen Temperaturbereichen gehaltenes Diisocyanat oder Mischungen des Diisocyanats mit Chlorbenzol und / oder Dichlorbenzol. Es ist für den Fachmann aufgrund der physikalischen Daten bei gegebener Temperatur, Druck und Zusammensetzung einfach vorhersagbar, welcher Massenanteil des Diisocyanats in der Quenche kondensiert bzw. diese nicht kondensiert durchläuft. Ebenso ist es einfach vorherzusagen, welcher Massenanteil des überschüssigen Phosgens, Chlorwasserstoffs und ggf. als Verdünnungsmittel verwendeten Inertgases die Quenche unkondensiert durchläuft bzw. sich in der Quenchflüssigkeit löst.

Die Erzeugung der für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugten Strömung des gasförmigen Reaktionsgemischs als Strömung ohne wesentliche Rückvermischung durch den Reaktionsraum wird durch ein Druckgefälle über die Mischeinrichtung sichergestellt. Dabei ist das Druckgefälle über die Mischeinrichtung maßgeblich für die Aufrechterhaltung einer gerichteten Strömung und einer guten Vermischung der Edukte verantwortlich. Vom Austritt aus der Mischeinrichtung bis zur Kondensations- bzw. Quenchstufe liegt dagegen kein (signifikantes) Druckgefälle vor; hier herrscht überall der Druck p_4 . Die Drücke p_2 (Aminstrom A vor Eintritt in die Mischvorrichtung) und p_3 (Phosgenstrom P vor Eintritt in die Mischvorrichtung) sind also beide jeweils größer als p_4 , und zwar mindestens um den Betrag des Druckgefälles über die Mischeinrichtung.

Das die Kondensations- bzw. Quenchstufe verlassende Gasgemisch wird bevorzugt in einer nachgeschalteten Gaswäsche mit einer geeigneten Waschflüssigkeit von ggf. vorhandenem restlichem Diisocyanat befreit und bevorzugt anschließend in an sich bekannter Weise von überschüssigem Phosgen befreit. Dies kann mittels einer Kühlfalle, Absorption in einem inerten Lösungsmittel (z. B. Chlorbenzol oder Dichlorbenzol) oder durch Adsorption und Hydrolyse an Aktivkohle erfolgen. Bevorzugt wird das aus dem Gasgemisch abgetrennte überschüssige Phosgen wieder dem Reaktor zugeführt. Das die Phosgenrückgewinnungsstufe durchlaufende Chlorwasserstoffgas kann in an sich bekannter Weise zur Rückgewinnung des zur Phosgensynthese erforderlichen Chlors recycelt werden. Die nach ihrem Einsatz zur Gaswäsche anfallende

Waschflüssigkeit wird dann bevorzugt zumindest teilweise als Quench-Flüssigkeit zur Abkühlung des Gasgemisches in die entsprechende Zone des Reaktionsraumes eingesetzt.

Die Reindarstellung der Diisocyanate erfolgt bevorzugt anschließend durch destillative Aufarbeitung der Lösungen bzw. Gemische aus der Kondensations- bzw. Quenchstufe.

- 5 Durch das erfindungsgemäße Verfahren verringert sich die thermische Belastung des eingesetzten Diamins und damit auch seine partielle Zersetzung unter Ammoniakabspaltung. Da die Zersetzung des Diamins unter Ammoniakabspaltung zur Bildung von Anbackungen aus Ammoniumchlorid führt, wird durch das erfindungsgemäße Verfahren die Verschmutzung der Produktionsanlage deutlich reduziert. Dies wiederum führt zu einem stabileren Betrieb und längeren Laufzeiten. Im
- 10 Gegensatz zu aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, bei denen unter Einsatz eines Diffusors Druck und Temperatur der Reaktionsmischung nach Vermischung von Amin und Phosgen erhöht werden, bietet das erfindungsgemäße Verfahren folgende Vorteile:

- Die Inertgasanteile der Eduktströme sind in jedem Bereich des dem Reaktionsraum zugeführten Diamin-Mengenstroms unabhängig voneinander einstellbar. Dadurch wird
15 eine unerwünschte Gasbelastung der Anlage und eine aufwändige Ausschleusung bzw. Rückführung vermieden, und der Reaktionsraum kann bei verschiedenen Diamin-Mengenströmen im jeweils günstigen Bereich der Fluidströmung betrieben werden.
- Menge und Geschwindigkeit der Eduktströme sind voneinander unabhängig einstellbar. Dadurch wird der regeltechnische Aufwand verringert und die Anzahl möglicher
20 Parametervariationen erhöht.
- Der Phosgendruck vor der Mischzone ist bei gegebenem Druck in der Reaktionszone geringer, da kein Treibstrahleffekt (wie bei einem Ejektor) erforderlich ist. Ein geringerer Vordruck ermöglicht, den Sicherheitsanforderungen im Umgang mit Phosgen besser gerecht zu werden.

Beispiele:**Beispiele 1 und 2:**

20,5 kmol/h eines Gemisches aus 2,4- und 2,6-Toluyldiamin im Massenverhältnis von 4 : 1
5 werden in einen Verdampfer geleitet und in den gasförmigen Zustand überführt. Der Verdampfer ist als Fallfilmverdampfer mit Pumpvorlage und Umlaufpumpe ausgeführt und wird bei einer Temperatur T1 und einem Druck p1 betrieben. Das gasförmige Diamin gelangt in einen ersten Überhitzer mit Tropfenabscheider zur Rückführung nicht verdampfter Anteile in den Verdampfer. Das TDA wird dabei auf eine Temperatur T11 erhitzt. Das auf T11 erhitzte TDA wird in einem
10 nächsten Schritt entweder in einen weiteren Überhitzer geleitet und dort auf T2 erhitzt (**Beispiel 1** – Vergleich) oder in einen Turboverdichter geleitet, wo der Druck des TDA auf p2 erhöht wird und die Temperatur des TDA auf T2 steigt (**Beispiel 2** – erfindungsgemäß). Danach wird der Amindampf durch eine auf der Reaktorachse angeordnete Glatstrahldüse in den rotationssymmetrischen Rohrreaktor geleitet. Gleichzeitig werden parallel dazu 123 kmol/h
15 Phosgen mit 500 kg/h ortho-Dichlorbenzol verdampft und mit 320°C bei einem Druck von 1600 mbar (p3) über den die Glatstrahldüse umgebenden Ringraum dem Reaktor zugeführt. Im Reaktor herrscht der Druck p4. Alle Apparate und Rohrleitungen ab TDA- und Phosgen-Verdampfung bis einschließlich Reaktor sind entsprechend isoliert und wo erforderlich mit einer Begleitbeheizung versehen, um durch Wärmeverluste bedingte, unerwünschte Kondensation oder Ablagerungen zu
20 vermeiden. Die Reaktion erreicht eine adiabatische Endtemperatur von 405°C und ist nach 5,5 Sekunden beendet. Das Reaktionsgasgemisch wird durch Eindüsen von ortho-Dichlorbenzol gekühlt (Quenche) und das gebildete Isocyanat kondensiert und ausgewaschen sowie anschließend nach bekannten Methoden destillativ aufgearbeitet.

Nach 165 Tagen Laufzeit wird die Anlage abgeschaltet und zwecks Reinigung und Wartung
25 geöffnet.

Nachstehende Tabelle fasst die Versuchsparameter und Ergebnisse zusammen:

Tabelle: Gegenüberstellung von Beispiel 1 (Vergleich) und Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Beispiel	p1 / mbar	p2 / mbar	p3 / mbar	p4 / mbar	T1 / °C	T11 / °C	T2 / °C	Ausbeute an TDI / % der Th. ^[1]	Zustand der Anlage nach 165 d
1 (Vgl.)	1600	-	1600	1540	306	330	395	95,5	[2]
2	800	1600	1600	1555	278	360	395	95,7	[3]

[1] Die Berechnung der Ausbeute bezieht sich auf die Umsetzung des eingesetzten TDA zu TDI in der Rohware (Sumpf nach Quenche).

[2] An der Innenwandung des Reaktors im Bereich der Kondensationsstufe (Quenche) unterhalb der Quenchedüsen und im Sammelbehälter des Isocyanat-Rohproduktes nach der Quenche finden sich Anbackungen und Ablagerungen, die auf vermehrte Nebenproduktbildung zurückzuführen sind. Im Bereich der Aufarbeitung des die Kondensationsstufe verlassenden Gasgemisches werden in Apparaten und Rohrleitungen feste Ablagerungen, die überwiegend aus Ammoniumchlorid bestehen, gefunden. Betroffen sind größtenteils Oberflächen mit tieferen Temperaturen, die eine Kondensation von festem Ammoniumchlorid aus der Gasphase begünstigen. Ammoniumchlorid bildet sich aus Ammoniak und Chlorwasserstoff in der Gasphasenphosgenierung nach thermischer Zersetzung des Ausgangsamins. Diese Ammoniumchloridablagerungen erhöhen den Druckverlust in der Anlage, führen zur Verschlechterung von Wärmeübergängen sowie zur Beeinträchtigung von Stoffaustauschflächen entsprechender Einbauten.

[3] Die Innenwandung und der Sammelbehälter des Isocyanat-Rohproduktes nach der Quenche sind im Wesentlichen frei von Ablagerungen. Auch im Bereich der Aufarbeitung Isocyanat-Rohgemisches und des die Kondensationsstufe verlassenden Gasgemisches werden keine nennenswerten Ablagerungen gefunden.

20

Wie man sieht, führt die erfindungsgemäße Vorgehensweise zu einer Vermeidung unerwünschter Ablagerungen und etwas erhöhter Ausbeute.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Diisocyanats durch Umsetzung des korrespondierenden primären Diamins mit Phosgen in der Gasphase, worin
 - 5 (i) das primäre Diamin getrennt vom Phosgen bei einem Druck p_1 in die Gasphase überführt wird, sodass ein gasförmiger, das Diamin enthaltender Eduktstrom A erhalten wird,
 - (ii) der in (i) erhaltene Eduktstrom A, optional nach Überhitzung, durch ein Druckerhöhungselement geführt wird, in dem der Druck des Eduktstroms A auf
10 einen Wert $p_2 > p_1$ erhöht wird,
 - (iii) ein Phosgen enthaltender gasförmiger Eduktstrom P in einer Mischvorrichtung mit dem Strom A aus Schritt (ii) vermischt wird, und
 - (iv) der in (iii) erhaltene Mischstrom aus den Eduktströmen A und P in einem Reaktionsraum zum Diisocyanat umgesetzt wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Druckerhöhungselement, das der Eduktstrom A durchläuft, ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:
Kolbenverdichter, Schraubenverdichter, Drehkolbenverdichter und Turboverdichter.
- 20 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem die Mischvorrichtung eine statische Mischvorrichtung ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem die statische Mischvorrichtung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:
25 Glatstrahldüsen und Düsen mit turbulenz erzeugenden Elementen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem eine Druckdifferenz $p_2 - p_1$ von 50 mbar bis 1500 mbar eingestellt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem der Eduktstrom P bei Eintritt in die Mischvorrichtung unter einem Druck p_3 steht, der größer als oder gleich p_2 ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem eine Druckdifferenz $p_3 - p_2$ von bis zu 100 mbar eingestellt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem die Umsetzung in Schritt (iv) bei einem Druck p_4 erfolgt, der kleiner als p_2 und kleiner als p_3 ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die Druckdifferenzen $p_3 - p_4$ und $p_2 - p_4$ jeweils unabhängig voneinander 20 mbar bis 800 mbar, bevorzugt 20 mbar bis 500 mbar, besonders bevorzugt 30 mbar bis 400 mbar und ganz besonders bevorzugt 50 mbar bis 300 mbar betragen.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem das in Schritt (iv) erhaltene Diisocyanat durch weitere Schritte umfassend eine Destillation zu gereinigtem Diisocyanat aufgearbeitet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/062905A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C263/10
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/010135 A1 (BASF SE [DE]; KNOESCHE CARSTEN [DE]; MATTKE TORSTEN [DE]) 28 January 2010 (2010-01-28) cited in the application claim 1; example 1 -----	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 August 2016

Date of mailing of the international search report

31/08/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/062905

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010010135	A1	28-01-2010	
		CN 102317254 A	11-01-2012
		EP 2307356 A1	13-04-2011
		JP 5548684 B2	16-07-2014
		JP 2011528696 A	24-11-2011
		KR 20110042168 A	25-04-2011
		PL 2307356 T3	30-11-2012
		PT 2307356 E	31-07-2012
		US 2011105785 A1	05-05-2011
		WO 2010010135 A1	28-01-2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C263/10

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/010135 A1 (BASF SE [DE]; KNOESCHE CARSTEN [DE]; MATTKE TORSTEN [DE]) 28. Januar 2010 (2010-01-28) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiel 1 -----	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. August 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/08/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Voyiazoglou, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/062905

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2010010135	A1	28-01-2010	CN	102317254 A	11-01-2012
			EP	2307356 A1	13-04-2011
			JP	5548684 B2	16-07-2014
			JP	2011528696 A	24-11-2011
			KR	20110042168 A	25-04-2011
			PL	2307356 T3	30-11-2012
			PT	2307356 E	31-07-2012
			US	2011105785 A1	05-05-2011
			WO	2010010135 A1	28-01-2010
