



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106458862 B

(45)授权公告日 2020.03.31

(21)申请号 201580015598.4

(22)申请日 2015.03.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106458862 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(30)优先权数据
14162003.9 2014.03.27 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.09.22

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2015/056183 2015.03.24

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/144658 DE 2015.10.01

(73)专利权人 科思创德国股份有限公司
地址 德国勒沃库森

(72)发明人 T.克瑙夫 A.K.劳施 C.毕恩达尔
M.埃勒斯 P.普拉滕
C.阿尔瓦雷斯埃雷罗
F.穆诺斯贝拉斯科

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 刘维升 林森

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

(56)对比文件
WO 2013/029918 A1,2013.03.07,
CN 1425647 A,2003.06.25,
US 6683204 B1,2004.01.27,
CN 1729168 A,2006.02.01,

审查员 王一婷

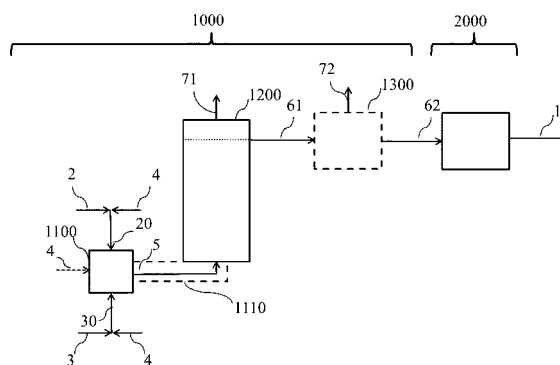
权利要求书3页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

制备异氰酸酯的方法

(57)摘要

本发明涉及通过将相应的胺光气化而制备异氰酸酯的方法,其中可以通过工艺措施,特别是确保在该方法的关键启动和终止步骤中光气相对于光气化的胺过量,防止在该方法的启动(起始)和关闭(终止)过程中由反应段的装置中的沉积物形成引起的问题。



1. 通过在反应段(1000)中、在80℃至130℃的目标温度 $T_{\text{目标}}$ 下、在惰性溶剂(4)中使相应的胺(2)与光气(3)反应而制备异氰酸酯(1)的连续方法,所述反应段(1000)包含

(a) 用于混合胺(2)、光气(3)和惰性溶剂(4)的混合区(1100)

和

(b) 布置在混合区(1100)下游的反应区(1200);

其中相继运行步骤

(A) 启动连续生产,

(B) 连续生产,和

(C) 停止连续生产,

且其中

在步骤(A)中,

(I) 首先在混合区(1100)和反应区(1200)中

(i) 仅至少部分装载惰性溶剂(4),然后加热至 $T_{\text{目标}}$,然后另外装载光气(3),但不装载胺(2);

或

(ii) 至少部分装载惰性溶剂(4)和光气(3)而不装载胺(2),然后加热至 $T_{\text{目标}}$;

(II) 在步骤(A) (I)后才经由混合区(1100)向反应区(1200)连续供应胺(2)以及附加的光气(3)和附加的惰性溶剂(4);

且在步骤(C)中,为了停止所述连续生产,首先仅终止胺(2)的供应,而仍继续连续供应光气(3)和惰性溶剂(4)。

2. 如权利要求1中所述的方法,其中在混合区(1100)和反应区(1200)之间存在附加的停留时间装置(1110)。

3. 如权利要求1中所述的方法,其中在反应区(1200)下游具有用于裂解氨基甲酰氯的装置(1300)。

4. 如权利要求1至3任一项中所述的方法,其中在步骤(C)后,运行步骤(D)从反应段(1000)中排出光气(3),这通过首先仅终止光气(3)的供应而仍继续连续供应惰性溶剂进行。

5. 如权利要求1至3任一项中所述的方法,其中 $T_{\text{目标}}$ 为95℃至115℃。

6. 如权利要求1至3任一项中所述的方法,其中在步骤(A) (I)中,建立基于光气(3)和惰性溶剂(4)的总质量计0.5%至20%的光气(3)的质量含量。

7. 如权利要求1至3任一项中所述的方法,其中进行步骤(A) (I)以使得在这一步骤结束时,可用于胺(2)与光气(3)在惰性溶剂(4)中反应的反应区(1200)的内部体积的至少50体积%装载有胺(2)、光气(3)和惰性溶剂(4)的混合物。

8. 如权利要求1至3任一项中所述的方法,其中在步骤(C)中,仍继续连续供应光气(3)和惰性溶剂(4)时间 t_c ,其中选择时间 t_c 以使光气(3)和惰性溶剂(4)经过可用于胺(2)与光气(3)在惰性溶剂(4)中反应的反应区(1200)的内部体积0.1次至10次。

9. 如权利要求4中所述的方法,其中在步骤(D)中,在终止光气(3)的供应后,仍连续供应惰性溶剂(4)时间 t_D ,其中选择时间 t_D 以使惰性溶剂(4)经过可用于胺(2)与光气(3)在惰性溶剂(4)中反应的反应区(1200)的内部体积0.1次至10次。

10. 如权利要求1至3任一项中所述的方法,其中选择步骤(A)(II)中反应物胺和光气的浓度和流量,以在混合区(1100)中在完全排出步骤(A)(I)中最初装载的胺(2)、光气(3)和惰性溶剂(4)的混合物后,建立1.1:1至30:1的光气与伯氨基的摩尔比。

11. 如权利要求1至3任一项中所述的方法,其中胺(2)选自亚甲基二苯基二胺、多亚甲基多苯基多胺、亚甲基二苯基二胺和多亚甲基多苯基多胺的混合物、甲苯二胺、苯二甲撑二胺、六亚甲基二胺、异佛尔酮二胺和萘二胺。

12. 如权利要求11中所述的方法,其中胺(2)是亚甲基二苯基二胺、或亚甲基二苯基二胺和多亚甲基多苯基多胺的混合物、或甲苯二胺。

13. 如权利要求11中所述的方法,其中胺(2)是亚甲基二苯基二胺、或亚甲基二苯基二胺和多亚甲基多苯基多胺的混合物。

14. 如权利要求11中所述的方法,其中胺(2)是甲苯二胺。

15. 如权利要求1至3任一项中所述的方法,其中惰性溶剂(4)选自单氯苯、二氯苯、二氧杂环己烷、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、全氯乙烯、三氯氟甲烷和乙酸丁酯。

16. 如权利要求1中所述的方法,其中

在步骤(A)中,

(I) 首先在混合区(1100)和反应区(1200)中

(i) 仅至少部分装载惰性溶剂(4),然后加热至 $T_{\text{目标}}$,然后另外装载光气(3),与附加的惰性溶剂(4)一起,但不装载胺(2);

或

(ii) 至少部分装载惰性溶剂(4)和光气(3)而不装载胺(2),然后加热至 $T_{\text{目标}}$;

(II) 在步骤(A)(I)后才经由混合区(1100)向反应区(1200)连续供应胺(2)以及附加的光气(3)和附加的惰性溶剂(4);

且在步骤(C)中,为了停止所述连续生产,首先仅终止胺(2)的供应,而仍继续连续供应光气(3)和惰性溶剂(4)。

17. 如权利要求6中所述的方法,其中在步骤(A)(I)中,建立基于光气(3)和惰性溶剂(4)的总质量计1%至10%的光气(3)的质量含量。

18. 如权利要求7中所述的方法,其中进行步骤(A)(I)以使得在这一步骤结束时,可用于胺(2)与光气(3)在惰性溶剂(4)中反应的反应区(1200)的内部体积的至少80体积%装载有胺(2)、光气(3)和惰性溶剂(4)的混合物。

19. 如权利要求7中所述的方法,其中进行步骤(A)(I)以使得在这一步骤结束时,可用于胺(2)与光气(3)在惰性溶剂(4)中反应的反应区(1200)的内部体积的至少99体积%装载有胺(2)、光气(3)和惰性溶剂(4)的混合物。

20. 如权利要求7中所述的方法,其中进行步骤(A)(I)以使得在这一步骤结束时,可用于胺(2)与光气(3)在惰性溶剂(4)中反应的反应区(1200)的内部体积的100体积%装载有胺(2)、光气(3)和惰性溶剂(4)的混合物。

21. 如权利要求8中所述的方法,其中在步骤(C)中,仍继续连续供应光气(3)和惰性溶剂(4)时间 t_c ,其中选择时间 t_c 以使光气(3)和惰性溶剂(4)经过可用于胺(2)与光气(3)在惰性溶剂(4)中反应的反应区(1200)的内部体积1次至5次。

22. 如权利要求8中所述的方法,其中在步骤(C)中,仍继续连续供应光气(3)和惰性溶

剂(4)时间 t_c ,其中选择时间 t_c 以使光气(3)和惰性溶剂(4)以光气(3)在惰性溶剂(4)中的溶液(30)的形式经过可用于胺(2)与光气(3)在惰性溶剂(4)中反应的反应区(1200)的内部体积0.1次至10次。

23.如权利要求9中所述的方法,其中在步骤(D)中,在终止光气(3)的供应后,仍连续供应惰性溶剂(4)时间 t_D ,其中选择时间 t_D 以使惰性溶剂(4)经过可用于胺(2)与光气(3)在惰性溶剂(4)中反应的反应区(1200)的内部体积1次至5次。

24.如权利要求10中所述的方法,其中选择步骤(A)(II)中反应物胺和光气的浓度和流量,以在混合区(1100)中在完全排出步骤(A)(I)中最初装载的胺(2)、光气(3)和惰性溶剂(4)的混合物后,建立1.25:1至3:1的光气与伯氨基的摩尔比。

制备异氰酸酯的方法

[0001] 本发明涉及通过将相应的胺光气化而制备异氰酸酯的方法,其中通过工艺措施,尤其是保证在该方法的关键启动和终止步骤中光气相对于待光气化的胺过量,避免在该方法的启动(起始)和关闭(终止)过程中由反应段中的装置中的沉积物形成引起的问题。

[0002] 通过使相应的胺与光气反应而以工业规模制备多异氰酸酯在现有技术中早已为人所知,其中该反应在气相或液相中不连续或连续进行(W. Siefken, Liebigs Ann. 562, 75-106 (1949)).已经多次描述了由伯胺和光气制备有机异氰酸酯的方法;参见例如 Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 第4版(1977), 第13卷, 第351至353页和G. Wegener等人Applied Catalysis A: General 221 (2001), 第303-335页, Elsevier Science B.V.。芳族异氰酸酯,例如二苯基甲烷二异氰酸酯(MMDI - “单体MDI”)、多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯(MMDI和更高级同系物PMDI,“聚合MDI”的混合物)或甲苯二异氰酸酯(TDI),和脂族异氰酸酯,例如六亚甲基二异氰酸酯(HDI)或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)都在全球范围内使用。

[0003] 多异氰酸酯的现代工业规模制备是连续的,且该反应如EP 1 616 857 B2中所述作为绝热光气化进行。通过反应温度和压力的正确选择避免反应器中的不想要的沉积物和副产物。在混合室中,应确保光气相对于伯氨基的摩尔过量。在EP 1 873 142 B1中描述了三阶段光气化线路,其中第一阶段的动态混合器与第二阶段的第一光气化反应器之间的压力保持相同或升高,并在第三阶段中,在光气分离装置中,压力低于第二阶段。

[0004] WO 2013/029918描述了通过使相应的胺与光气反应制备异氰酸酯的方法,通过提高光气与胺的比率或将一种或多种惰性物质添加到光气和/或胺料流中,其也可毫无问题地在该装置上的不同负荷下进行,特别地,甚至在部分负荷范围内运行该装置时,该混合和/或反应也应在每种情况下最优化的停留时间窗口内进行。此发明的方法能以恒定的产品和工艺品质运行在不同负荷下的现有装置。这应免去提供多个具有不同标称容量的装置。

[0005] 该申请教导了为在标称容量下运行生产装置而优化光气化的基本参数,特别例如反应物在各个装置中的停留时间,这在低于标称容量下运行该装置时会造成产率和产品纯度方面的问题(参见第2页第20至36行)。为了甚至在部分负荷(即与在标称容量下的运行相比减小的胺料流)下也能达到最优化的 - 窄 - 停留时间窗口,建议增加光气料流和/或惰性成分(参见第3页第5至19行),优选使得所有组分的总流量基本相当于在标称容量下的总流量(参见第6页第4至8行)。该申请在第2页中提出的发明背景描述中虽然提到启动和停机操作,但没有公开关于最有利地使非运行中的生产装置(即胺料流和光气料流等于0)达到标称容量的所需运行状态的具体操作的技术教导,也没有公开关于最有利地停止(即胺料流和光气料流等于0)运行中的生产装置的具体操作的技术教导。该申请中公开的技术措施(即增加光气料流和/或惰性成分)仅就生产装置在低于标称容量下运行(即胺料流明显大于0)的问题和如何可有利地将在标称容量下运行的装置切换成在低于标称容量下运行的问题进行考虑(参见实施例)。该文献没有涉及在启动运行中各个料流的启动次序或在关闭运行中各个料流的关闭次序。

[0006] 来自光气化线路的反应输出可以如EP 1 546 091 B1中所述后处理。反应产物的后处理在层式蒸发器,优选降膜蒸发器中进行,其中温和蒸发光气和HCl。

[0007] US 5 136 087 (B)同样描述了借助可源自光气化装置中的溶剂回收的惰性溶剂蒸气从光气化的反应混合物中除去光气。

[0008] 在EP 1 854 783 A2中描述了溶剂分离和回收的一个可能的实施方案。已通过使溶解在溶剂中的相应的胺与光气反应获得的二苯基甲烷系列的二-和多异氰酸酯(MDI)首先脱除氯化氢和过量光气,然后将这种粗制溶液蒸馏分离成异氰酸酯和溶剂。将溶剂再循环到该方法中以制备多异氰酸酯制备原料的溶液。在使用单氯苯作为溶剂制备MDI的情况下,这种蒸馏分离可以有利地在两个步骤中后处理该粗制异氰酸酯溶液以产生含有基于该含异氰酸酯的料流的重量计至少95重量%异氰酸酯的塔底产物的方式进行,这种塔底产物随后优选在进一步步骤中脱除低沸物。在第一步骤中,优选通过在600-1200毫巴的绝对压力和110°C-170°C的底部温度下闪蒸分离该粗制异氰酸酯溶液中存在的溶剂的60%-90%,其中蒸气在具有5-20个板和10%-30%回流的蒸馏塔中后处理,以获得具有基于该含溶剂的料流的重量计< 100 ppm,优选< 50 ppm,更优选< 20 ppm二异氰酸酯含量的含溶剂的料流。在第二步骤中,在60-140毫巴绝对压力和130°C-190°C的底部温度下分离剩余溶剂至塔底产物中1重量%-3重量%的残留含量。该蒸气同样可以在具有5-20个板和10%-40%回流的蒸馏塔中后处理,以获得具有基于该含溶剂的料流的重量计< 100 ppm,优选< 50 ppm,更优选< 20 ppm二异氰酸酯含量的含溶剂的料流,或在冷凝后作为进料再循环回第一蒸馏步骤。以相同方式,在后续步骤中分离的冷凝料流可再作为进料再循环回第一蒸馏步骤。

[0009] 在该蒸馏的合适设计下,再循环的溶剂具有上述二异氰酸酯含量。此外,通过使用合适的技术措施,可以在二异氰酸酯含量方面进一步提高溶剂品质——例如通过借助除雾器、挡板或水力旋流器或通过用新鲜或再循环溶剂淬灭(喷洒)在单阶或多阶溶剂蒸馏分离的蒸气中完全或部分分离含二异氰酸酯的溶剂雾或微滴。上述措施的组合也有可能。

[0010] EP 1 854 783 A2描述了对用于多异氰酸酯制备方法的溶剂的品质要求如何。已经发现,用于制备光气化中所用的胺溶液的循环溶剂的纯度对粗制异氰酸酯中的副产物形成至关重要。甚至基于溶剂重量计仅100 ppm光气或100 ppm二异氰酸酯的含量也导致粗制异氰酸酯中可检出的副产物形成。这在蒸馏的异氰酸酯的情况下,即在作为塔顶产物获得的异氰酸酯的情况下造成产率降低,而在作为塔底产物获得的异氰酸酯,例如二苯基甲烷系列的二-和多异氰酸酯的情况下,这对品质(颜色)和反应特性造成不想要的影响。这例如可通过氯化的次要组分和升高的铁含量检出。

[0011] 四氯化碳作为溶剂杂质经由光气进入光气化循环并经溶剂循环积聚在溶剂中。随时间经过,四氯化碳浓度维持在由随废气排出的四氯化碳损失决定的均匀水平。根据工艺条件,光气化中所用的非新鲜供应而是来自该方法内的再循环料流的溶剂具有基于包括所有杂质的溶剂总质量计0.01%至5%,和在一些情况下甚至高达20%的四氯化碳质量含量。

[0012] DE-A-19942299描述了通过将相应的胺光气化而制备单异氰酸酯和寡异氰酸酯(Oligoisocyanat)的方法,其中最初将催化量的单异氰酸酯与光气一起装载在惰性溶剂中,加入通常溶解在溶剂中的胺,并使所得反应混合物与光气反应。避免中间形成难溶性悬浮液。在胺完全转化的情况下,在明显缩短的反应时间内以高产率和高选择性形成所需异氰酸酯,而未由胺形成对称取代的N,N'-脲作为副产物。但是,该方法相对复杂和能量密集,

特别是由于使用在稍后阶段中必须再分离的附加单异氰酸酯。

[0013] 除了少数例外,所述现有技术仅涉及正常运行中的方法。在涉及连续工业规模方法的文献中没有考虑直至达到在胺的所需目标流量下的稳定运行状态前的启动过程(被称作“启动期”)或直至达到完全停机前的停止过程(被称作“停止期”)。仅在描述不连续光气化的文献中才更详细考虑了启动期;参见例如US 2,908,703和US 2,822,373。意外停工状态(例如该装置的突然强制停止)也暂时造成可能与在正常运行中明显不同的工艺方式。

[0014] 本发明尤其涉及在通过在液相中将相应的伯胺光气化而制备二-和多异氰酸酯的连续方法中与正常运行的此类偏差。启动和停止期在工业日常中频繁出现,并且不一定与打开或另外机械介入光气化装置相关联,而是仅与光气化装置的停机和重启相关联。这些启动和停止期的特征在实践中在于光气与胺的比率可能存在偏差。当每单位时间要转化的胺量(胺流量)与在标称容量下的装置运行相比极小时,尤其观察到这一点。光气与胺的比率的这些变动不利,因为可增多地形成固体,如聚脲或胺盐酸盐并沉淀出来。这同样适用于在正常运行中的光气化装置的计划外突然停机。

[0015] 与正常运行的偏差,无论它们是计划内的还是意外事件的后果,因此可能造成提高的在恢复正常状态后的无缝运行方面的风险,例如由于装置中的沉积物形成增加。因此需要通过合适的预防措施使这种风险最小化的制备异氰酸酯的方法。

[0016] 考虑到这一需要,本发明提供一种通过在反应段(1000)中、在目标温度 $T_{\text{目标}}$ 下、在惰性溶剂(4)中使相应的胺(2)与光气(3)反应而制备异氰酸酯(1)的连续方法,所述反应段(1000)包含

[0017] (a) 用于混合胺(2)、光气(3)和惰性溶剂(4)的混合区(1100)

[0018] 和

[0019] (b) 布置在混合区(1100)下游的反应区(1200);

[0020] 其中相继运行步骤

[0021] (A) 启动连续生产,

[0022] (B) 连续生产,和

[0023] (C) 停止连续生产,和优选

[0024] (D) 从反应段(1000)中排出光气(3)

[0025] 且其中

[0026] 在步骤(A)中,

[0027] (I) 首先在混合区(1100)和反应区(1200)中

[0028] (i) 仅至少部分装载惰性溶剂(4),然后加热至 $T_{\text{目标}}$,然后另外装载光气(3),但不装载胺(2),优选与附加的惰性溶剂(4)一起;

[0029] 或(ii) 至少部分装载惰性溶剂(4)和光气(3)而不装载胺(2),然后加热至 $T_{\text{目标}}$;

[0030] (II) 在步骤(A) (I)后才经由混合区(1100)向反应区(1200)连续供应胺(2)以及附加光气(3)和附加惰性溶剂(4);

[0031] 且在步骤(C)中,为了停止所述连续生产,首先仅终止胺(2)的供应,而仍继续连续供应光气(3)和惰性溶剂(4)。

[0032] 反应段(1000)是指在其中发生胺与光气的实际反应以产生异氰酸酯的光气化装置部分,即不同于后处理部分(2000)的反应部分。图1显示在本发明中反应段1000的一种可

能的实施方案(具有与其相连的后处理段2000)。用虚线绘制任选装置。根据本发明,该反应部分包含至少一个混合区(1100)和至少一个布置在混合区(1100)下游的反应区(1200)。布置在混合区下游是指混合区的输出物(5)流入反应区(1200),其中任选中间连接停留时间装置(1110)。在本发明的方法中,在步骤(A)(I)的实施过程中,在反应段(1000)中不存在异氰酸酯。只有随着在步骤(A)(II)中开始供应胺才最初形成异氰酸酯(1)。在步骤(C)结束后,反应段(1000)又不含异氰酸酯(1),因此反应段(1000)在步骤(A)(I)的过程中不含来自前一生产周期的异氰酸酯(1)。由于最初在反应段(1000)中不装载异氰酸酯(1),因此在本发明的方法中在步骤(A)(I)的实施过程中在反应段(1000)中不存在异氰酸酯(1)。

[0033] 下面详细描述本发明的各种实施方案。这些可以任意互相组合,除非上下文明确地向本领域技术人员指出不同。

[0034] 本发明的方法的步骤(A)涉及从非运行中的光气化装置开始的反应段(1000)的启动程序。在本发明的方法的步骤(A)中,如下文详细阐述,将每种情况下存在的起始状态转化成在正常条件下的生产状态以不出现或最多少许出现一开始提到的问题:

[0035] 在本发明的方法的第一实施方案中,反应段(1000)包含仅一个混合区(1100)和布置在其下游的反应区(1200)(其中两者也可合并单个装置中),和外围设备,如管线、泵、加热器等。适用于混合区(1100)的装置是如例如EP 2 077 150 B1(转子定子混合器;特别参见附图和所附文本段落)和DE 37 44 001 C1(混合喷嘴;特别参见附图和所附文本段落)中规定的如本领域技术人员已知的静态或动态混合装置。适用于反应区(1200)的装置是本领域技术人员已知的,例如优选被水平多孔板分隔并任选可加热(在等温工艺方式的情况下)、任选连接到用于分离气相和液相的下游分离器上的垂直管式反应器,如EP 0 716 079 B1中所述在反应器中具有内部构件,或如EP 1 601 456 B1中所述在反应器中没有内部构件。

[0036] 混合区和反应区在步骤(A)(I)中至少部分装载惰性溶剂(4)和光气(3)。如图1中所示,优选以光气溶液(30),即光气(3)在惰性溶剂(4)中的溶液的形式供应光气(3)。这种光气溶液(30)中的光气(3)质量含量优选为3.0%至95%,更优选20%至75%。为了制备光气溶液(30),可以使用合适的混合装置混合光气(3)和惰性溶剂(4)(未显示在图1中)。适合此用途的装置是现有技术中已知的。根据本发明合适的惰性溶剂(4)是在反应条件下为惰性的溶剂,例如单氯苯、二氯苯(尤其是邻位异构体)、二氧杂环己烷、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、全氯乙烯、三氯氟甲烷或乙酸丁酯。惰性溶剂(4)优选基本不含异氰酸酯(目标质量含量< 100 ppm)和基本不含光气(目标质量含量< 100 ppm),这在使用再循环料流时应该注意。因此优选通过如EP 1 854 783 A2中所述的方法操作。该溶剂可以独立地使用或以举例提到的溶剂的任意混合物的形式使用。优选使用氯苯或邻二氯苯。

[0037] 在变体(i)中,首先在混合区(1100)和反应区(1200)中至少部分装载惰性溶剂(4),然后加热至所需目标温度,其优选具有80°C至130°C,更优选95°C至115°C的值。如图1中所示,在这一子步骤中的惰性溶剂(4)的添加可经由使得光气(3)和惰性溶剂(4)混合的导管实现,其中在此过程中中断光气供应(3)。也可以(图1中的虚线所示)提供仅用于惰性溶剂(4)的专用供应线路。随后,向惰性溶剂(4)中加入光气(3)(优选如图1中所示为光气溶液(30)的形式)优选足够长的时间以在反应区(1200)中建立基于光气(3)和惰性溶剂(4)的总质量计0.5%至20%,更优选1%至10%的光气(3)的质量含量。一达到所需目标温度和光气

(3) 在惰性溶剂(4)中的所需质量含量,就通过添加胺(2)(优选如图1中所示为胺溶液(20),即胺(2)在惰性溶剂(4)中的溶液的形式)和附加光气(3),优选附加光气溶液(30)启动光气化。胺溶液(20)中胺(2)的质量含量优选为5.0%至95%,更优选20%至70%。已经发现在实施步骤(A)之前用惰性溶剂(4)冲洗反应段(1000)是有用的。

[0038] 在变体(ii)中,在加热至所需目标温度(在这一实施方案中也优选具有80°C至130°C,更优选95°C至115°C的值)之前将惰性溶剂(4)和光气(3)引入混合区(1100)和反应区(1200)。这优选以首先制备光气(3)在惰性溶剂(4)中的溶液(光气溶液(30))的方式实现,其中光气(3)在惰性溶剂(4)中的质量含量基于光气和惰性溶剂的总质量计优选为0.5%至20%,更优选1%至10%。这种光气溶液(30)如图1中所示经混合区(1100)引入反应区(1200)。

[0039] 在这两种变体(i)和(ii)中,该程序都优选使得在步骤A(I)结束时,可用于胺(2)与光气(3)在惰性溶剂(4)中反应的反应区(1200)的内部体积的至少50体积%,优选至少80体积%,更优选至少99体积%,最优选100体积%装载有胺(2)、光气(3)和惰性溶剂(4)的混合物。在根据图1的实施方案中的反应区(1200)中,“可用于胺(2)与光气(3)在惰性溶剂(4)中反应的反应区(1200)的内部体积”最高达到液体粗产物导管(61)高度的虚线。

[0040] 当混合区和反应区已至少部分装载惰性溶剂和光气并达到该反应的目标温度时,才开始步骤A(II)中的胺添加。这导致,在步骤A(II)开始时,存在光气(3)相对于胺(2)的极高摩尔过量,这降低在反应段中的装置壁上形成薄膜和沉积物的风险。

[0041] 根据本发明合适并可通过所述方法转化成相应的异氰酸酯的胺(2)是亚甲基二苯基二胺、多亚甲基多苯基多胺、亚甲基二苯基二胺和多亚甲基多苯基多胺的混合物、甲苯二胺、苯二甲撑二胺、六亚甲基二胺、异佛尔酮二胺和萘二胺。优选的是亚甲基二苯基二胺、亚甲基二苯基二胺和多亚甲基多苯基多胺的混合物和甲苯二胺。

[0042] 在步骤(A)(II)中,如图1中所示,优选制备胺(2)在惰性溶剂(4)中的溶液(胺溶液(20))并将其与光气(3)在惰性溶剂(4)中的溶液(光气溶液(30))一起供入混合区(1100)。适当地,为胺和光气选择相同溶剂(4),尽管这不是绝对必要的。胺溶液(20)中胺(2)的质量含量基于胺(2)和惰性溶剂(4)的总质量计优选为5.0%至95%,更优选20%至70%。光气溶液(30)中光气(3)的质量含量基于光气(3)和惰性溶剂(4)的总质量计优选为3.0%至95%,更优选20%至75%。

[0043] 优选在引入混合区(1200)之前调节所用光气和胺溶液的温度,尤其使得在光气化反应或胺(2)与形成的HCl的反应(以产生相应的胺盐酸盐)开始前的混合温度足够高以避免胺溶液分离成两个相。这样的相分离造成胺的局部过量,这导致更多地由胺和光气形成脲并因此导致固体形成增加直至混合装置堵塞。可以在特定温度范围内观察到这种现象。因此,优选地,光气溶液(30)具有-20°C至+80°C,更优选-10°C至+20°C的温度。最优选地,光气溶液(30)的温度为-5°C至+10°C。优选将胺溶液(20)的温度调节到+25°C至+160°C,更优选+40°C至+140°C。最优选地,胺溶液的温度为+50°C至+120°C。优选在高于各自的溶液的蒸气压的压力水平下实施温度控制和反应物溶液的计量添加。在此,可以建立1.0巴至70巴,优选2.0巴至45巴,最优选3巴至25巴的绝对压力。

[0044] 优选选择步骤(A)(II)中反应物胺和光气的浓度和流量以在混合区(1100)中,在完全排出步骤A(I)中最初装载的胺(2)、光气(3)和惰性溶剂(4)的混合物后,建立1.1:1至30:1,更优选1.25:1至3:1的光气与伯氨基的摩尔比。

[0045] 在本发明的方法的第二实施方案中,在混合区(1100)和反应区(1200)之间存在用于优化反应物胺和光气的混合的附加的停留时间装置(1110;由图1中的虚线显示)。在最简单的情况下,这是管道,其直径和长度与反应段(1000)的所需生产能力匹配。在步骤(A)(I)中添加的反应物惰性溶剂(4)和光气(3)经由混合区(1100)经过停留时间装置(1110)通入反应区(1200),意味着在添加胺之前,停留时间装置1110也根据变体(i)或(ii)优选完全装载惰性溶剂和光气,以能使反应区(1200)至少部分装载惰性溶剂和光气。对第一实施方案提到的所有优选范围(溶剂纯度、压力、温度、胺和光气在各自的溶液中的质量含量、光气与伯氨基的摩尔比)同样适用于这一实施方案。这同样适用于被认为优选的原料和装置。

[0046] 在本发明的方法的第三实施方案中(其可以与上述两个实施方案组合),在反应区(1200)下游连接用于裂化在胺的液相光气化中形成的中间产物氨基甲酰氯的装置(1300)(由图1中的虚线表示)。当在分离含氯化氢和光气的气相(71)后获得并离开反应区(1200)的液体粗产物(61)仍含有显著含量的未裂解氨基甲酰氯时,这是有利的。合适的装置1300是本领域技术人员已知的;在其中机械生成液膜的实例包括例如所谓的SAMBAY和LUWA薄层蒸发器,以及Sako薄层蒸发器和ALFA-LAVAL Centritherm蒸发器。也可以使用没有活动部件的层式蒸发器。这些的实例是降膜蒸发器(也被称作降流式蒸发器或降层式蒸发器)或螺旋管式蒸发器和升膜蒸发器。在装置1300中,仍存在于液体粗产物61中的氨基甲酰氯裂解产生所需异氰酸酯和氯化氢。在装置1300中,由此获得含异氰酸酯的液体料流(62)和包含氯化氢(和任选的过量光气)的气体料流(72)。

[0047] 在这一实施方案中,在步骤(A)(II)中添加胺(2)之前开始使装置1300装载光气(3)和惰性溶剂(4)不是绝对必要的。对第一实施方案提到的所有优选范围(溶剂纯度、压力、温度、胺和光气在各自的溶液中的质量含量、光气与伯氨基的摩尔比)同样适用于这一实施方案。这同样适用于被认为优选的原料和装置。

[0048] 在达到所需运行状态之后,在反应段(1000)中实施异氰酸酯的连续生产(步骤(B))。步骤(B)可通过现有技术中已知的方法进行。例如在EP 1 616 857 A1、EP 1 873 142 A1、EP 0 716 079 B1或EP 0 314 985 B1中描述了合适的方法,这些原则上无需特定防范措施就可用于本发明的方法的步骤(B)。但是,优选选择反应物胺(2)和光气(3)的浓度和流量以在混合区(1100)中建立1.1:1至30:1,更优选1.25:1至3:1的光气与伯氨基的摩尔比。此外,在步骤(B)中优选也遵循对步骤(A)描述的关于溶剂纯度、压力、温度、胺和光气在各自的溶液中的质量含量的优选实施方案。

[0049] 在液相中连续生产异氰酸酯的所有方法提供包含除所需异氰酸酯外还含有溶解的氯化氢和过量的溶解光气的液相以及含有氯化氢气体和过量光气的气相的粗产物。在分离气相71后(例如在如图1中所示离开反应区(1200)时或在与反应区相连的合适分离器中),留下液体粗制异氰酸酯溶液(61),其任选在经过氨基甲酰氯裂解装置(1300)后通过现有技术中已知的方法进一步后处理(溶剂分离、异氰酸酯的精细提纯 - 在图1中单纯以示意性形式显示为后处理区2000),从而以尽可能大的纯度获得所需异氰酸酯(1)。在EP 1 854 783 A2和EP 1 506 957 A1或EP 1 371 635 B1中描述了合适的方法。

[0050] 本领域技术人员已知,基本连续的生产无法运行任意长的时间,而是必须以特定间隔中断,例如以进行维护操作。以避免或至少最大程度降低一开始提到的重启时的问题的方式停止连续异氰酸酯生产是本发明的方法的步骤(C)的主题。

[0051] 对本发明而言重要的是,为了停止该连续生产,首先仅终止胺(2)的供应,而光气(3)和惰性溶剂(4)的连续供应仍持续时间 t_c 。通过继续施加光气(3)和惰性溶剂(4)(优选以光气溶液(30)的形式),实现光气的极大过量,借此反应耗尽反应段(1000)中仍存在的所有中间产物,如胺盐酸盐和氨基甲酰氯。优选选择时间 t_c 以使光气(1)和惰性溶剂(4)(优选以光气溶液(30)的形式)经过可用于胺(2)与光气(3)在惰性溶剂(4)中反应的反应区(1200)的内部体积0.1次至10次,优选1次至5次。在遵循这些值的情况下,通常明显更频繁经过混合区(1100)和如果存在的停留时间装置(1110),因为这些通常比反应区(1200)小得多。这一程序进行得越彻底,形成薄膜和沉积物的风险越低。在此过程中,可完全或部分借助工业加热加热反应段(1000),其中维持的最大温度优选是来自连续运行模式(步骤(B))。在实施步骤(C)后,因此只有光气(3)和惰性溶剂(4)仍存在于反应段中。通过步骤(C)从反应段中清除异氰酸酯(1)和可能存在的未转化的胺(2)和可能存在的中间产物。

[0052] 在步骤(C)中的所需体积置换后,优选在步骤(D)中用惰性溶剂(4)从反应段(1000)中最终排出光气(3)。为此,首先仅终止光气(3)的供应,而仍继续连续供应惰性溶剂。为实现持续效果,应优选选择这种溶剂洗涤的持续时间 t_d 以使惰性溶剂(4)经过可用于胺(2)与光气(3)在惰性溶剂(4)中反应的反应区(1200)的内部体积0.1次至10次,优选1次至5次。在遵循这些值的情况下,通常明显更频繁经过混合区(1100)和如果存在的停留时间装置(1110),因为这些通常比反应区(1200)小得多。也可以在本发明中使用几天的冲洗持续时间且这是有利的。要选择的溶剂量和冲洗持续时间不仅取决于包括外围设备的反应段(1000)的装置体积,如果它们不可完全避免,还取决于可能存在的沉积物的量。

[0053] 本发明的程序为异氰酸酯的制备提供下列优点:

[0054] i) 由于需要较少的清洁时间,反应段的生产率更高。

[0055] ii) 由于在混合装置和管线中发生较少压力损失,反应段的生产率更高。

[0056] iii) 由于装置壁上的较少沉积物确保更好的传热,反应段的能量效率更高。

[0057] iv) 在清洁反应段后出现的废物较少(聚脲形成最小化)。

[0058] v) 可由于磨损或沉积物损害下游装置,如泵和塔的固体的形成最小化。

[0059] 因此,通过确保在步骤A(II)开始时光气(3)相对于胺(2)的极大过量,本发明的方法能在所需异氰酸酯的直接高的最终产物品质下实现无停工时间的反应段的技术上无缝启动。本发明的方法也能实现更快启动和因此胺流量的更快升高和因此提高的产量。

实施例

[0060] 用“运行中的(eingefahren)”生产装置制备二苯基甲烷二异氰酸酯和多亚甲基多苯基多异氰酸酯的混合物(下文统称为MDI)(相当于本发明的方法的步骤(B))的一般条件

[0061] 4.3 t/h在110°C的温度下的亚甲基二苯基二胺和多亚甲基多苯基多胺的混合物(下文统称为MDA;2)与作为溶剂的11 t/h在30°C的温度下的单氯苯(MCB;4)借助静态混合器(1100)混合以产生28% MDA溶液(20)。借助光气发生器和光气液化器提供光气(3)。此后,光气(3)在光气溶解罐中用MCB(4)调节成35%光气溶液(30)。24吨/小时的在0°C的温度下的35%光气溶液(30)与4.3吨/小时的在45°C的温度下的28% MDA溶液(20)形式的MDA(2)在如EP 1 873 142 B1中所述的绝热反应中反应。在这两种原材料溶液在混合装置(1100)中充分混合后,所得反应溶液(5)在85°C的温度下经悬挂导管(Suspensionsleitung)(1200)

送入经加热的光气化塔(1200)。在光气化塔的顶部,绝对压力为1.6巴且温度为111℃。该反应中形成的氯化氢与痕量光气和MCB一起作为气体料流(71)输出。从光气化塔(1200)中取出液体反应混合物(61)并供入后处理工序(2000)。为此,其首先作为侧料流引入经加热的脱光气塔。在116℃的塔顶温度和1.6巴的绝对压力下,与痕量MCB和氯化氢一起从塔顶输出光气。在光气吸收塔中吸收光气并通入光气溶解罐,将氯化氢导入氯化氢吸收器,然后导入盐酸罐以供进一步使用。在从含异氰酸酯的反应溶液中分离氯化氢和过量光气后,获得粗制异氰酸酯溶液,其从脱光气塔底部排出并在155℃的温度下通入第一蒸馏阶段,以脱除溶剂MCB。在155℃的塔底温度下,这一溶剂蒸馏塔顶部的绝对压力为800毫巴。以气体形式从塔顶取出MCB,其中这一MCB气体料流在洗涤塔中用冷MCB(30℃)喷淋,以防止可能的异氰酸酯夹带到真空导管中。从塔底排出反应产物并在第二个塔中脱除残留MCB至1%。随后,在逆流蒸发器中,在20毫巴的绝对压力和210℃的塔底温度下,将该产物脱除次要组分,如异氰酸苯酯和残留MCB。这作为塔底产物提供5.4 t/h的MDI,其借助进一步蒸馏后处理以提供所需纯度的MDI (1),然后送入罐以供进一步使用。

[0062] 由此制成的MDI具有< 5 ppm的残留MCB溶剂含量(GC)、< 100 ppm的可水解氯含量(在借助滴定的溶剂分解后)和< 50 ppm的结合氯含量(Wickbold燃烧)。

[0063] 实施例1(对比例,步骤(C)非本发明)

[0064] 如一般条件中所述在标称负荷下进行5.4 t/h的MDI在连续模式中的制备。在同时突然停止光气溶液和MDA溶液供应下停止该装置。在用氮气使反应器压力保持恒定的同时,使该反应器冷却。在该装置的另一部分上的一天维修操作后,通过向该光气化装置填充溶剂直至粗产物取出导管(61)的高度而启动该装置,并借助传热剂加热至105℃。以标称负荷的25%的负荷实施光气溶液供应。在1小时后,以标称负荷的15%的负荷开始MDA溶液供应,这相当于0.8 t/h(MDI)的生产功率。然后应在2小时内将这两个流量增加到标称负荷。由于在突然停机后在光气化反应器的区域中和在混合装置中已形成的固体附着物,这不可能实现。可用的反应物20和30的预压力不再足以达到所需标称负荷。必须停止该装置并清洁被固体覆盖的区域。

[0065] 实施例2(对比例,步骤(A)非本发明)

[0066] 如一般条件中所述在标称负荷下进行5.4 t/h的MDI在连续模式中的制备。通过首先停止MDA供应,停止该装置。来自MDA溶液供应的MCB和光气溶液继续以之前的标称负荷量运行1小时。随后,停止光气供应,并用MCB冲洗两小时以将该装置脱除光气。借助工业加热使光气化装置的温度保持在110℃。然后在用氮气使该装置压力保持恒定的同时使光气化装置冷却。在该装置的另一部分上的几天维修操作后,通过向该光气化装置填充溶剂直至粗产物取出导管(61)的高度而启动该装置,并借助传热剂加热至105℃。同时开动光气溶液和MDA溶液供应。以标称容量的15%启动该装置,这相当于0.8 t/h(MDI)的生产功率。然后在2小时内将流量提高到标称负荷,该装置转化成连续模式(步骤(B))。在标称负荷下另外5小时后,由于脱光气塔的分配塔盘开始堵塞且经过该塔的压力损失因此升高,必须完全停止光气化装置。必须停止该装置以从脱光气塔中脱除附着的且松散地存在于该塔中的脉,并使其准备好重启。

[0067] 实施例3(本发明)

[0068] 如一般条件中所述在标称负荷下进行5.4 t/h的MDI在连续模式中的制备。通过首

先停止MDA供应,停止该装置。来自MDA溶液供应的MCB和光气溶液继续以之前的标称负荷量运行1小时。随后,停止光气供应,并用溶剂冲洗两小时以将该装置脱除光气。借助工业加热使光气化装置的温度保持在110°C。然后在用氮气使该装置压力保持恒定的同时使光气化装置冷却。在该装置的另一部分上的几天维修操作后,通过向该光气化装置填充溶剂直至粗产物取出导管(61)的高度而启动该装置,并借助传热剂加热至105°C。以标称负荷的25%的负荷实施光气溶液供应。在1小时后,以标称负荷的15%的负荷开始MDA溶液供应,这相当于0.8 t/h(MDI)的生产功率。然后在2小时内将这两个流量提高到标称负荷,然后使该光气化装置如一般条件中所述运行数月。在启动时可直接获得符合规格的材料。

[0069] 如实施例所示,当在光气化启动过程中在光气化反应器中已存在附着物时,在反应物供入该装置时出现重大问题。相反,在光气化的启动和停止中使用本发明的程序的情况下,明显减少附着物和沉淀物的形成,该装置可运行长生产周期并全程生产符合规格的材料。

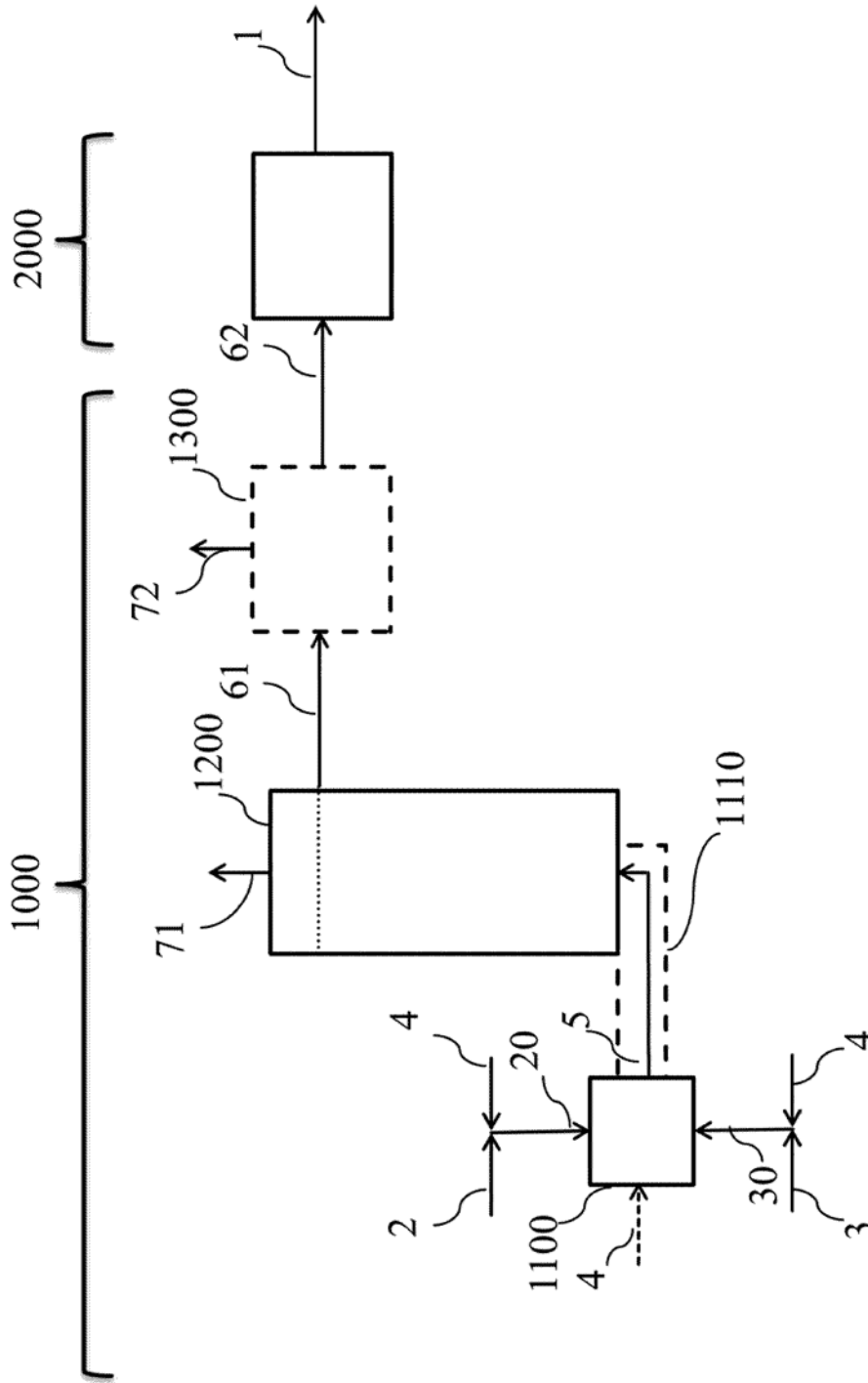


图 1