



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101747232 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 29

(21) 申请号 200910261576. 2

(22) 申请日 2009. 12. 17

(30) 优先权数据

102008063991. 5 2008. 12. 19 DE

W0 2008071564 A1, 2008. 06. 19, 全文 .

CN 1052473 C, 2000. 05. 17, 全文 .

EP 0570799 A1, 1993. 11. 24, 全文 .

审查员 韩文

(73) 专利权人 拜耳材料科技股份有限公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 K·比斯库普 R·布伦斯

W·劳伦斯 L·帕德肯 B·彭纳曼

F·波尔 A·劳施 F·斯特芬斯

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 陈哲锋 周承泽

(51) Int. Cl.

C07C 265/14 (2006. 01)

C07C 263/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5449818 A, 1995. 09. 12, 全文 .

CN 1907964 A, 2007. 02. 07, 全文 .

CN 1317262 C, 2007. 05. 23, 全文 .

CN 101205197 A, 2008. 06. 25, 全文 .

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

在气相中制备异氰酸酯的方法

(57) 摘要

公开通过使用间甲苯二胺与光气气相反应制备间甲苯二异氰酸酯。用于该光气化方法的要汽化的间甲苯二胺必须含有小于 0.5 重量% 甲苯二胺残余物, 总量小于 0.2 总量% 的氨和脂环族胺, 以及小于 20ppm 重金属。必须至少有 0.1 重量% 液体间甲苯二胺未汽化。必须不将该间甲苯二胺的未汽化部分送入反应器。

1. 一种制备间甲苯二异氰酸酯的方法,该方法包括将以下物流送入反应器:
 - (1) 光气的气流,和
 - (2) 通过在至少一个蒸发器中将液体间甲苯二胺汽化产生的间甲苯二胺气流,其中:
 - a) 送入蒸发器的液体间甲苯二胺,以间甲苯二胺重量为基准,含有小于 0.5 重量%的甲苯二胺残余物,和总量小于 0.2 重量%的氨和脂环族胺,和
 - b) 送入蒸发器的液体间甲苯二胺,以间甲苯二胺重量为基准,含有小于 20ppm 重金属,和
 - c) 存在于蒸发器中的按千克计的液体间甲苯二胺量 V 与离开该蒸发器的按千克/小时计的气流量 M 之比小于 2h,和
 - d) 送入蒸发器的液体间甲苯二胺部分汽化的程度为,以间甲苯二胺的重量为基准,使至少 0.1 重量%的液体间甲苯二胺未汽化,和
 - e) 未汽化的间甲苯二胺不包含在送入反应器的气流中,在反应器中,间甲苯二胺气相光气化,形成间甲苯二异氰酸酯。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,送入至少一个蒸发器的间甲苯二胺含有以下组分:
 - a1) 以间甲苯二胺重量为基准,小于 50ppm 氨,和
 - a2) 以间甲苯二胺重量为基准,小于 0.1 重量%脂环族胺。
3. 如权利要求 1 所述的方法,其中,在步骤 d) 中,通过出口将间甲苯二胺的未汽化部分从蒸发器排出,然后通过引入口再将其部分地送入该蒸发器。
4. 如权利要求 1 所述的方法,其中,在步骤 d) 中,通过出口将间甲苯二胺的未汽化部分从蒸发器排出,然后将其至少部分地送入从二硝基甲苯加氢获得的粗甲苯二胺的蒸馏装置中。
5. 一种制备间甲苯二异氰酸酯的方法,该方法包括将以下物流送入反应器:
 - (1) 光气的气流,和
 - (2) 通过在至少一个蒸发器中汽化产生的间甲苯二胺气流,其中:
 - a) 送入蒸发器的液体间甲苯二胺,以间甲苯二胺重量为基准,含有总量小于 0.2 重量%的氨和脂环族胺,和
 - b) 送入蒸发器的液体间甲苯二胺含有小于 20ppm 重金属,和
 - c) 在引入蒸发器之前,要送入蒸发器的间甲苯二胺已经在不低于 100℃温度热处理至少 15 分钟,已经除去因此形成的氨,在反应器中,间甲苯二胺在气相光气化,形成间甲苯二异氰酸酯。

在气相中制备异氰酸酯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及通过在气相中间甲苯二胺光气化制备间甲苯-二异氰酸酯的方法。

背景技术

[0002] 大量制备异氰酸酯,将其主要作为制备聚氨酯的原料。它们通常通过相应的胺与光气反应制备。制备异氰酸酯的方法的一种可能性是胺与光气在气相中反应。在这种通常被称为气相光气化的方法中,对反应条件进行选择,使得在选定的条件下,至少反应组分(即胺、异氰酸酯和光气)为气态,但是优选所有的提出物、产物和反应中间产物都为气态。在气相光气化反应的优点中,特别包括减少光气滞留(hold-up),避免产生难以光气化的中间产物,提高反应产率。本发明只涉及气相光气化。

[0003] 由现有技术获知通过二胺和光气在气相中反应制备二异氰酸酯的各种方法。

[0004] 具体地,已经描述了脂族二胺在气相中光气化。因此,EP289840B1 揭示一种通过相应二胺在气相光气化制备二异氰酸酯的方法,该方法中,蒸气二胺(任选用惰性气体稀释或者用惰性溶剂的蒸气稀释)和光气单独加热至 200-600°C 温度,在圆柱形反应空间内,在保持湍流的同时所述二胺与光气连续反应。将离开反应空间的气态混合物通入惰性溶剂中,该惰性溶剂的温度保持在对应于二胺的氨基甲酰氯的分解温度以上。对因此溶解在惰性溶剂中的二异氰酸酯进行蒸馏处理。

[0005] 在该文献中还描述了芳族二胺与光气在气相中反应,形成相应的二异氰酸酯。

[0006] EP 593334B1 揭示了一种在气相中制备芳族二异氰酸酯的方法,在该方法中使用管式反应器。在该方法中通过缩小管式反应区的壁来达到混合提出物。反应在 250°C -500°C 的温度下进行。但是,该方法存在问题,因为只通过缩小管壁来混合提出物物流的作用与使用适当的混合设备相比是差的。混合差通常导致形成不希望有的大量固体。

[0007] 在芳族二胺与光气的气相反应中特别容易形成固体,人们已经进行许多尝试将这种形成固体的现象减至最少,以能够在大工业规模上在气相中对芳族二胺进行光气化。在该文献内容中,对芳族二胺的大规模工业的气相光气化的方法的改进集中在改进提出物物流的混合以及使气相反应器中的流动均匀,这些改进导致延长气相反应器的使用寿命。

[0008] EP 570799B1 揭示一种制备芳族二异氰酸酯的方法,该方法的特征在于,相关二胺与光气的反应是在管式反应器中,在高于二胺沸点温度、平均停留时间为 0.5-5 秒的条件下进行,其中,与平均停留时间的平均偏差小于 6%。根据 EP 570799B1 揭示的内容,停留时间过长和过短都会导致不希望有的固体形成,因此必须使反应空间中的流动均匀,必须消除在反应空间中以上所有的组分返混。

[0009] EP 1362847B1 的主题同样是使流动状况均匀的措施。EP 1362847B1 揭示了一种在管式反应器中气相制备芳族二异氰酸酯的方法。根据 EP 1362847B1 揭示的内容,在该方法中,控制流动(如使提出物物流的均匀和集中)以及减小温度随时间的变化以及温度分布的不对称性能够避免以下情况:反应器中结块和堵塞,并因此缩短反应器的使用寿命。

[0010] 根据 EP 1449826A1 揭示的内容,在芳族二胺与光气的气相反应中,光气与二胺

形成二异氰酸酯的反应与二胺与二异氰酸酯形成相应的脲低聚物的次级反应竞争。EP 1449826A1 指出,改进提出物光气和二胺的混合同时避免在管式反应器中的回流,提高了形成二异氰酸酯的选择性,减少脲的形成。因此,根据 EP 1449826A1 揭示的内容,可以减小在管式反应器中缩合产物的量,所述缩合产物因为沉积在反应器壁上,导致管的自由截面面积减小,使反应器内压力逐渐增大,并最终决定了该方法的使用寿命。改进提出物混合的设备解决方案同样在以下文献中揭示:EP 1526129A1,DE 10359627A1 和 WO2007/028715A;EP 1526129A1(对产生旋转的流动措施);DE 10359627A1(与单个喷嘴同心设置的多个环形喷嘴);WO 2007/028715A(多股胺进料)和 EP 1449826A1(几个平行于管式反应器轴设置的胺喷嘴)。

[0011] 但是,不仅实际反应条件而且在气相与光气的反应中使用的芳族二胺的性质都是这些揭示的方法的主题。

[0012] 根据 WO 2008/071564A,要在气相光气化中反应得到相应异氰酸酯的胺必须满足一些要求。具体地,合适的胺是在气相反应器中普遍采用的反应条件下其分解程度不大于 2 摩尔%,更优选不大于 1 摩尔%,最优选不大于 0.5 摩尔%。根据 WO 2008/071564A 揭示的内容,这些胺是脂族胺或环胺。根据 WO 2008/071564A,如果芳族胺可以转化为气相且没有明显的分解,也可以使用芳族胺。WO 2008/071564A 揭示优选合适的芳族胺是甲苯二胺(TDA),为其 2,4- 或者 2,6- 异构体,或者是它们的混合物,例如,80 : 20 至 65 : 35(摩尔/摩尔)混合物;二氨基苯;2,6- 二甲基苯胺;萘二胺;2,4'- 或 4,4'- 亚甲基(二苯胺)(MDA)以及它们的异构体混合物。但是,在 WO 2008/071564A 中没有说明描述为优选合适的芳族二胺可以用何方法转化为气相且没有明显分解。

[0013] EP 1935876A1 也建议使用可转化为气相且没有明显分解的优选的芳族胺。该文献的说明书揭示了气相制备异氰酸酯的方法,该方法中,反应空间没有会因次级反应的结果,如形成异氰脲酸酯或碳二亚胺而导致受到加热的加热表面,也没有能导致冷凝并引起沉积的冷却表面。

[0014] EP 1754698A1 公开一种具体的汽化技术,该技术考虑了气相光气化中使用的胺被加热。根据 EP 1754698A1 揭示的内容,在用于胺与光气反应的反应器中观察到的沉积是在反应期间由所用的胺发生分解造成的。该文献还提出特别在使用脂族胺时,在汽化和过热过程中停留时间长会导致胺因氨分裂出去而部分分解。如果使用脂族胺,在汽化期间观察到的因氨分裂出去而导致的这种部分分解不仅降低了产率,而且导致在随后的光气化反应期间在下游管线和设备中形成氯化铵沉淀。然后必须较频繁地清洗设备,造成生产损失。EP 1754698A 指出,在通常用于胺汽化和过热的管束式热交换器、板式热交换器或降膜蒸发器中特别容易产生这些缺陷。作为一种技术解决方案,该文献建议通过将特定毫型或微型热交换器用于脂族胺的汽化和过热来抑制汽化期间氨分裂出去。在揭示的方法中,胺在蒸发器中完全汽化,这样能够消除通过设备的循环物流,因此胺从该设备只流动通过一次。

[0015] EP 1754698A1 中揭示微型热交换器的缺陷是通道非常小。在工业过程中始终存在很少量的固体,这些固体已经导致堵塞,因此缩短了蒸发器的使用寿命。还存在的缺陷是,将要蒸发的胺不应含有任何其他不可汽化的组分,因为这些其他不可汽化的组分会在蒸发器表面沉积为固体残留物,因此减少传热,并最终导致堵塞蒸发器。但是,在工业过程中对所需品质的胺的措施是很复杂的,并且是高费用的。通过该文献说明书中揭示的内容提高

反应器的使用寿命,但是蒸发器系统的使用寿命明显减小,以致不能有利地提高生产装置的总使用寿命。

[0016] EP 1935876A1 的主题同样对于胺与光气的气相反应,将胺汽化期间受热的影响减至最小。EP 1935876A1 揭示在胺与光气反应之前,胺通常汽化并加热至 200–600℃,并任选地以用惰性气体(如, N₂, He 或 Ar) 稀释,或者用惰性溶剂(如, 芳烃, 其任选有卤素取代基, 例如氯苯或邻二氯苯) 的蒸气稀释的形式送入反应空间。该文献揭示可以在任何已知的汽化设备中进行原料胺的汽化。描述为优选的汽化系统是在降膜蒸发器上高循环输出的条件下引入少量加工物料(work content) 那些系统。可任选辅以加入惰性气体和 / 或惰性溶剂的蒸气, 将原料胺在汽化过程中受热的影响减至最小。

发明内容

[0017] 尽管试图使芳族胺与光气在气相的反应达到最佳, 并由此将固体的形成减至最小, 但是, 仍需要改进芳族二胺的气相光气化, 以便能够以大工业规模使芳族二胺气相光气化。本发明的一个目的是提供以工业化规模使芳族二胺气相光气化、且形成的固体最少的方法。

[0018] 本发明人已经惊奇地发现, 芳族二胺以大工业规模气相光气化取决于芳族二胺的质量, 控制使用的胺的质量并结合使用特定的汽化技术, 能显著提高用于芳族二胺气相光气化的装置的使用寿命。

具体实施方式

[0019] 采用本发明的芳族胺气相光气化的方法所获得的优于现有技术方法的改进需要了解所使用的原料组成。

[0020] 已知通过对相应芳族二硝基化合物催化加氢可以制备芳族胺。加氢可以在有诸如甲醇、乙醇或异丙醇的溶剂的条件下, 或者没有溶剂的条件下进行。加氢可借助分散在反应混合物中的催化剂进行。然后, 通过沉降或过滤分离出催化剂, 并任选地将其送回该过程中, 或者通过膜过滤保留在反应系统中。可以使用掺杂的或未掺杂的阮内镍(Raney nickel) 催化剂和 / 或金属催化剂作为催化剂, 所述金属催化剂包含, 例如, 铈、钴、铜、钼或铂。由现有技术可以了解这些方法。可参见, 例如, DE 2135154B ;DE 3734344A1 ;EP 634391B1 ;DE 4435839A1 ;EP 1287884B1 ;EP 978505B1 和 EP 1033361B1。

[0021] 除了芳族胺和必然的联产物水, 在加氢过程中还形成有机副产物。有机副产物通常可依据它们相对于芳族胺的沸点分成低沸点物质和高沸点物质, 或者可根据其化学特性分成各组。

[0022] 在工业规模的甲苯硝化制备二硝基甲苯(DNT) 并加氢制备甲苯二胺(TDA) 的情况, 获得 TDA 粗混合物作为产物, 其除了含有水和甲苯二胺外, 还含有一些有机副产物。粗 TDA 混合物中非水性组分有 92–96 重量% m-TDA 异构体(2,4- 和 2,6-TDA), 小于 1 重量% 对-TDA 异构体(2,5-TDA), 3–5 重量% 低沸点物质和 0.2–2 重量% 高沸点物质, 在所有情况下上述所有物质的百分数总计为 100 重量%。

[0023] 本发明内容中, 间-TDA 异构体表示 2,4-TDA 和 2,6-TDA 的异构体混合物。优选得到 78–82 重量% 2,4-TDA 和 18–22 重量% 2,6-TDA 的异构体混合物。但是, 异构体的比例

偏离上述范围的间-TDA 异构体混合物以及单独使用工业纯的 2,4- 或 2,6-TDA 异构体也适合用于本发明的方法,用于芳族二胺与光气在气相中的反应。适当时使用术语间-甲苯二胺考虑了上述情况。

[0024] 在本发明的内容中,低沸点物质是其沸点低于两种间-TDA 异构体沸点的化合物,而高沸点物质是其沸点高于两种间-TDA 异构体沸点的化合物。

[0025] 粗 TDA 混合物的非水性组分除了 TDA 异构体外,一般包括甲苯胺和氨(都是低沸点物质)以及脂环族胺。在本发明的内容中,脂环族胺组包括由其中一个 TDA 异构体或者由甲苯胺通过芳环加氢形成的化合物,脂环族胺可任选地含有含氧基团,例如酮基或羟基。脂环族胺可以是低沸点物质或高沸点物质。

[0026] TDA 异构体混合物的组成以及低沸点物质和脂环族胺的含量通常采用本领域技术人员已知的气相色谱方法测定。例如,Willeboordse 等的方法。(Willeboordse, F.; Quick, Q.; Bishop, E. T. “同分异构的二氨基甲苯的直接气相色谱分析 (Direct gas chromatographic analysis of isomericdiaminotoluenes)” 分析化学 (Analytical Chemistry) 1968, 40 (10), 1455-1458) 是合适的。

[0027] 通过氧化偶联两个 TDA 异构体经常可以形成有色的低聚物。这些物质被划入高沸点物质组,一般称作 TDA 残余物 (Krauter, J. G. E.; Groß, M.; Panster, P.: “在 DNT 加氢为 TDA 期间供给氢气对副产物生成的影响 (Influence of Hydrogen Supply on By-Product Formation during the Hydrogenation of DNT to TDA)”, Science and Technology in Catalysis 2002, 427-430)。WO 2005/066113A1 描述为低聚物和聚合物的 TDA 残余物主要由偶氮、偶氮氧或肼化合物组成。

[0028] 此外,该文献说明书指出,TDA 残余物还可能包含催化剂的残余物,即重金属,例如,铈、铜、钴、镍、铁、钨或铂。EP 659173B1 描述了二苯基甲烷、二苯胺、吡啶和吩嗪,即含至少两个芳环的化合物为 TDA 残余物的可能组分。

[0029] 在本发明内容中,术语 TDA 残余物同样总体描述为含至少两个芳环但可具有完全不同官能团的有机化合物。此外,在本发明的内容中,应理解,TDA 残余物可以是上述有机化合物与催化剂残余物即重金属的混合物,所述重金属例如是铈、铜、钴、镍、铁、钨和 / 或铂。

[0030] TDA 残余物的含量通常通过残余物蒸馏来测定,待测定的样品中 TDA 残余物的重量含量可通过在蒸馏出脂环族胺和任选的其它低沸点物质之前和之后对 TDA 异构体称重来确定。重金属含量,即元素周期表中原子序数大于元素钛的所有金属的含量可采用本领域技术人员已知的方法测定,即,可采用原子吸收光谱法测定。

[0031] 加氢后获得的粗 TDA 混合物通常需要纯化以供进一步使用。纯化可通过蒸馏、结晶和 / 或加热后处理以及化学氧化或还原方法进行。

[0032] 在大规模工业方法中,纯化工艺优选通过蒸馏进行,按照这种方式,反应的水和低沸点物质,例如氨、六氢甲苯胺、六氢甲苯二胺和任选的溶剂能够部分或完全去除。水、低沸点物质和任选还有的溶剂的这种分离可以分一个或多个阶段进行。较好地,通过蒸馏进行去除邻甲苯二胺的一种或多种异构体之后,有可能在一个或多个阶段通过蒸馏进行 o-TDA 的分离。因此,优选降低 o-TDA 含量至小于 0.3 重量% (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, A. R. Cartolano: 甲苯二胺 (Toluenediamine), John Wiley & Sons, 2001)。

[0033] 在用于处理粗 TDA 混合物的蒸馏步骤之后,通过将 TDA 残余物与剩余的 m-TDA 分离,可对 m-TDA 进行进一步浓缩。根据现有技术,TDA 残余物通常通过蒸馏与 m-TDA 分离。已经进行一些尝试,在尽可能最小的能量输入和 m-TDA 损失的情况下连续分离 TDA 残余物。所有这些尝试产生的 m-TDA 在技术上可认为其是不含 TDA 残余物,但是在技术上,这种 m-TDA 的纯度未曾达到完全不含残余物,因为在受热时会又形成一定量的残余物。

[0034] EP 659173B1 提到,将 TDA 残余物与 m-TDA 分离是有利的,因为由此减少了在胺与光气反应在液相得到二异氰酸酯中形成较高分子量的化合物,减少从 TDI 工艺中必须排出的这些较高分子量组分。(Ullmann,第 4 版,第 13 卷,第 351 页)。EP 659173B1 还揭示在气相光气化中只可以使用不含残余物的 m-TDA。然而,在 EP 659173B1 的说明书中没有更详细说明这种断言,即,只可以使用不含残余物的 TDA 用于气相光气化。

[0035] 总之,EP 659173B1 公开一种分离残余物的方法,该方法中,借助与 TDA 混合物无关、沸点高于 290℃的辅助物质将 m-TDA 与 TDA 残余物分离。获得的残余物/辅助物质混合物的 m-TDA 含量为 1-5 重量%。

[0036] EP 794170B1 描述了 EP 659173B1 公开的方法的缺陷,因为残余物与辅助物质的比例最好仅为 1 : 2。除了辅助物质及其处理的费用外,必须考虑到达到完全分离 m-TDA 所需的 290℃底部温度的高能量费用。EP 794170B1 揭示不用与 TDA 混合物无关的辅助物质,可使用 o-TDA 作为夹带剂(entraining agent)。因此可获得能用于加热用途的含 50 重量%残余物、40 重量% o-TDA 和 10 重量% m-TDA 异构体的含残余物的物流。保留在含残余物的物流中的 10 重量% m-TDA 含量表示了明显的经济损失。

[0037] WO 2002/048075A1 的主题同样是通过使用 o-TDA 作为夹带剂将残余物与 m-TDA 分离制备技术上纯的 m-TDA。在 WO 2002/048075A1 揭示的方法中,使用汽提塔,用 o-TDA 替代含残余物的物流中的 m-TDA,而不是如 EP 794170B1 中通过简单混合和蒸馏。因此可将含残余物的物流中 m-TDA 含量降低至小于 0.9 重量%,在一些情况低于检测限值。

[0038] 因而获得的 m-TDA 主要含 2,4- 和 2,6-TDA 异构体,仅含约 0.1 重量% (1,000ppm) o-TDA 和仅约 0.1 重量% TDA 残余物。该方法的缺点是增加了设备费用和所需的能量。

[0039] EP 1746083A1 通过在隔壁塔(dividing wall column)中蒸馏将粗 TDA 分离为至少四个产物流 P1-P4,解决了需要增加设备费用的问题。产物流 P1 是含低沸点物质的物流。产物流 P2 是含 o-TDA 的物流,产物流 P3 是含 m-TDA 的物流。产物流 P4 是含高沸点物质和 m-TDA 的产物流。通过这种方法,例如可以获得产物流 P3,该产物流除了含 m-TDA,还含有 0.59 重量% p-TDA 和仅 0.1 重量% o-TDA,该产物流在技术上不含残余物。m-TDA 可以在其它设备中,与隔壁塔的产物流 P4 分离。这可以采用在上述现有技术范围中的蒸馏方法,或者例如采用捏合机干燥器(在真空加热下操作)进行。

[0040] 本领域技术人员已知将例如从大工业规模的 DNT 加氢获得的粗 TDA 转化为在技术上不含残余物的 m-TDA 的方法。而且,现有技术(EP 659173B1)建议不含残余物的 m-TDA 应仅用于与气态光气的反应。

[0041] 考虑到现有技术揭示的内容,本领域的技术人员预期分离残余物后获得的工业纯的 m-TDA 可以采用已知方法汽化,因此可以全部送入进行气相光气化。

[0042] 但是,已经惊奇地发现,还未能证实这种由现有技术形成的方法本身在物质流动方面的优势。相反地,已经证实这种方法不能以经济方式进行 m-TDA 的气相光气化。

[0043] 惊奇的是,为了气相光气化而将工业纯的 m-TDA 完全转化为气相并不能产生具有气相光气化所需纯度的蒸气 TDA,而是形成大量的氨。这种在 m-TDA 完全汽化期间释放氨导致氯化铵在随后的光气化反应中以及在下游管线和设备中沉积。然后这些设备必须较频繁地清洗,导致相应的生产损失。而且,已经发现,根据现有技术已经不含其残余物并可被称作不含 TDA 残余物的 m-TDA 在技术上决不是完全不含残余物的,因为在受热时又形成一定量的残余物。具体地,如现有技术建议的在 m-TDA 完全转化为气相过程中,这种残余物导致在蒸发系统中的沉积,因此使蒸发系统或用于 m-TDA 气相光气化的装置的使用寿命有限。

[0044] 因此,本发明的目的是提供一种通过在 m-TDA 汽化的情况下使 m-TDA 在气相光气化制备 m-TDA 的简便方法,该方法的特征在于氨释放少,同时蒸发设备的使用寿命长,因此能保证减少麻烦的固体和相关的结块形成、堵塞和停工时间,因此能显著增加操作工时数。

[0045] 通过保持物料的含量可达到这一目的,所述物料的含量能促使在为了气相光气化而汽化的 m-TDA 中尽可能少地释放氨。为气相光气化而汽化的 m-TDA 当然还应含有尽可能少的实际溶解的氨。

[0046] 在要汽化的 m-TDA 中包含的杂质的特性和含量明显影响了汽化期间氨的释放的程度。当 m-TDA 汽化时,杂质浓度增大,氨释放程度进一步增加。不合乎需要的 m-TDA 异构体并不是这方面的杂质。促进氨释放增加的杂质是 TDA 残余物、脂环族胺和重金属。重金属,特别是镍,会大大地促使 m-TDA 汽化期间大量氨释放(实施例 1)并在积累在蒸发器的底部。

[0047] 已经惊奇地发现,从 m-TDA 分离能促进氨释放的杂质本身并不是一个实现本发明目的的措施,因为在气相光气化过程中仍足以产生显著沉积的量的氨可以在相应的工业纯 m-TDA 受热期间由该工业纯 m-TDA 形成。由以下事实说明了这一观察结果,即,在受热时又形成一定量的残余物(实施例 2)。

[0048] 惊奇的是,已经可能实现将氨释放减小到工业有利的程度,并显著增加 m-TDA 气相光气化的操作工时数,同时提高由各种措施的组合使用的汽化系统的使用寿命,这种组合是不可能由现有技术推出的。

[0049] 第一措施是使用 m-TDA,该 m-TDA 在汽化过程中含有尽可能低含量的氨、TDA 残余物、脂环族胺和重金属。该措施与第二和第三措施组合能在为了汽化而加热期间将由工业纯 m-TDA 形成的杂质和氨减至最少。第二措施是在以下条件下进行 m-TDA 汽化:使蒸发器中存在的液体量 V [千克] 与离开蒸发器的气流 $\dot{M}$ [千克/小时] 之比小于 2h。

[0050]
$$\frac{V}{\dot{M}} < 2h$$

[0051] 式中:

[0052] V = 在 m-TDA 蒸发器中液体量 [单位:质量];液体量 V 包括蒸发器中存在的液体量 [千克],例如在泵送循环或循环蒸发器情况还包括在泵送循环或循环中的液体量;和

[0053] $\dot{M}$ = 离开蒸发器的气流 $\dot{M}$ [单位:质量/时间]。

[0054] 可用于本发明方法的第三措施是送入蒸发器的 m-TDA 不完全汽化,但始终从蒸发器排放至少 0.1 重量%的未汽化的 m-TDA,该残余的未汽化 m-TDA 不引入用于 m-TDA 与光气的反应的反应器。

[0055] 因此,本发明提供一种通过间甲苯二胺与光气在气相反应制备间甲苯二异氰酸酯的方法,该方法中,将间甲苯二胺和光气以气体形式单独送入反应器。

[0056] 在本发明的光气化方法中使用的气态间甲苯二胺可以通过在至少一个蒸发器中汽化来产生。送入蒸发器的液体间甲苯二胺,以间甲苯二胺重量为基准,含有小于 0.5 重量%,优选为 0.01-0.1 重量%的甲苯二胺残余物,和总量小于 0.2 重量%的氨和脂环族胺。送入蒸发器的液体间甲苯二胺,以间甲苯二胺重量为基准,含有小于 20ppm,优选 0.05-10ppm 的重金属。蒸发器中存在的液体量 V [千克] 与离开该蒸发器的气流 [千克 / 小时] 之比优选小于 2h。送入蒸发器的间甲苯二胺部分汽化,以间甲苯二胺的重量为基准,未汽化的间甲苯二胺的含量至少为 0.1 重量%。间甲苯二胺的未汽化部分不送入反应器。

[0057] 在本发明特别优选的实施方式中,送入蒸发器的间甲苯二胺含有以下组分:

[0058] a1) 以间甲苯二胺重量为基准,小于 50ppm,优选 0.1-20ppm 的氨,和

[0059] a2) 以间甲苯二胺重量为基准,小于 0.1 重量%,优选 0.01-0.05 重量%的脂环族胺。

[0060] 按重量 ppm 计的数据,即 1,000ppm 等于 0.1 重量%。对送入蒸发器的 m-TDA 中重金属、氨、脂环族胺和 TDA 残余物的含量指出的限值在 m-TDA 进入蒸发器的时刻应用。实际上,取出用于分析的任何样品应尽可能快速准备,即,尽可能快到在 60 分钟之内。

[0061] 在本发明的优选实施方式中,使用的甲苯二胺通过相应二硝基甲苯催化加氢获得。加氢可以在使用溶剂,例如甲醇、乙醇或异丙醇条件下,但也可以在没有这些溶剂的条件下进行。加氢可以在分散在反应混合物中的催化剂的帮助下进行,然后通过沉降或过滤进行分离,并任选送回该过程。可以使用掺杂的或未掺杂的阮内镍催化剂或者含有例如铈、钴、铜、钯或铂的金属催化剂作为所述反应的催化剂。在二硝基甲苯 (DNT) 工业加氢制得甲苯二胺 (TDA) 过程中,获得粗 TDA 混合物作为产物,该产物除含水外还含有几种有机化合物,这些有机化合物主要由 92-96 重量% m-TDA 异构体 (2,4- 和 2,6-TDA), 小于 1 重量% p-TDA 异构体 (2,5-TDA), 3-5 重量%低沸点物质和 0.2-2 重量%高沸点物质组成,所有情况下,各百分数总计为 100 重量%。高沸点物质组还包含低聚物,通常是有色物质,是通过两个 TDA 异构体的氧化偶联形成的,一般称作 TDA 残余物。上面给出了术语“残余物”在本发明内容中的定义。

[0062] 在加氢中获得的粗 TDA 混合物经过纯化供进一步使用。纯化方法优选通过蒸馏、与水反应、以及部分或全部去除低沸点物质例如氨、六氢甲苯胺、六氢甲苯二胺和任选的溶剂的方式进行。分离水、低沸点物质和任选还有的溶剂可以一个或多个阶段进行。较好地,之后通过蒸馏去除一种或多种 o-TDA 异构体。该通过蒸馏分离 o-TDA 可以一个或多个阶段进行。较好地,在蒸馏之后,通过从留下的 m-TDA 分离高沸点物质进行 m-TDA 的浓缩,以这种方式获得的 m-TDA 产物流在技术上是含残余物的。

[0063] 在优选的实施方式中,如上所述去除大量的水、低沸点物质和任选的溶剂之后,通过在隔壁塔中分离低沸点物质和高沸点物质对 m-TDA 进行处理,得到在本发明范围内的工业纯的 m-TDA。本发明范围内的工业纯的 m-TDA,以 m-TDA 的重量为基准,含有小于 0.5 重量%甲苯二胺残余物,和总量小于 0.2 重量%的氨和脂环族胺,并含有小于 20ppm 的重金属。纯化最优选在隔壁塔中进行,在所述隔壁塔中,隔壁在塔的纵向方向排列,形成上部共用塔区域、任选存在的下部共用塔区域、具有精馏部分和汽提部分的进料部分、以及具有精

馏部分和汽提部分的脱除部分 (removal part)。该纯化方法优选包括以下步骤：

[0064] A) 将提出物蒸汽 (educt steam) 送入隔壁塔的进料部分，

[0065] B) 在塔顶汽提出低沸点物质馏分，

[0066] C) 在隔壁塔的脱除部分的侧向抽出上汽提出 TDA，和

[0067] D) 通过该塔底部汽提出高沸点物质。

[0068] 送入至隔壁塔的进料主要包含 (即，优选至少 75 重量%，更优选至少 87 重量%，最优选至少 93 重量%) m-TDA，优选还包含小于 10 重量% o-TDA，小于 5 重量% 高沸点物质，小于 5 重量% 低沸点物质和小于 5 重量% 水。本文中按重量% 报道的数据在所有情况下是相对于送入隔壁塔的进料的重量。较好地，分离在塔顶绝对压力为 50-2,000 毫巴，更优选在 60-500 毫巴，最优选在 70-200 毫巴下进行。所述塔在脱除段的汽提部分至少有 5 个理论分离级。为了脱除段中汽提部分的效率，必须将从精馏部分流出的一部分液体引入汽提部分。选择该部分的量以使从脱除部分抽出的 m-TDA 中高沸点物质的含量小于 0.1 重量% (以抽出的 m-TDA 重量为基准)。

[0069] 在这方面内容中，可以使用本领域技术人员已知的任何设置的组件，例如多孔塔板塔盘、泡罩塔盘或浮阀塔盘，或者有序或无序填料作为分离辅助组件。因分离辅助组件产生的压力损失应保持较低。较好地，压力损失小于 150 毫巴，最优选小于 100 毫巴。填料堆或有序填料的比表面积优选为 100-500m²/m³，最优选为 200-350m²/m³。底部温度由高沸点物质的含量以及塔的压力损失决定；优选塔的操作条件，使底部温度低于 260℃，优选低于 240℃。

[0070] 在本发明另一个优选的实施方式中，在本发明范围内的工业纯的 m-TDA 可以通过在配置的塔中纯化 m-TDA 而制备，其中，共用的塔顶馏分塔与进料塔、脱除塔和任选的共用底部塔连接。在这方面内容中，将来自进料塔和脱除塔的蒸气通入塔顶馏分塔，而从塔顶馏分塔排出的液体在进料塔和脱除塔之间分配。将任选存在的底部塔的蒸气通入进料塔和脱除塔，而从进料塔和脱除塔排出的液体通入任选存在的底部塔中。

[0071] 在本发明的又一优选的实施方式中，在本发明范围内的工业纯的 m-TDA 通过在配置的塔中纯化 m-TDA 而制备，其中，首先使粗 TDA 不含低沸点物质，在另一个塔中按照这种方式获得的 o-TDA 和底部产物不含高沸点物质。所述塔在精馏部分优选至少有 5 个理论分离级。应选择至该塔的回流，使得塔顶产物中的高沸点物质的含量，以塔顶产物重量为基准，小于 0.1 重量%。即使选择温和的汽化条件，因为释放氨的结果，在蒸发器或塔中也可能形成残余物。因为在本发明的这一实施方式中 m-TDA 以塔顶产物获得，因此应选择进行冷凝的条件，以获得溶解氨优选小于 50ppm 的产物。这可以通过足够高的冷凝温度来实现，在该温度只有很少量的氨溶解于冷凝产物。或者或附加，例如，在该蒸馏步骤可以通入惰性气体。这种惰性气体用作氨的夹带剂，并通过塔的脱挥发分途径实现输送氨离开。

[0072] 粗 TDA 混合物的纯化应在能够获得在技术上是纯的 m-TDA 的条件下进行 (即，在所有情况下以 m-TDA 重量为基准，纯 m-TDA 含有总量小于 0.5 总量% TDA 残余物，优选小于 0.1 重量% TDA 残余物，总量小于 0.2 重量% 杂质，优选小于 0.1 重量% 脂环族胺，小于 50ppm 氨和小于 10ppm 重金属)。当进行本发明方法时，同样需要考虑 m-TDA 的储存。TDA 残余物可以在储存技术上是纯的 m-TDA 期间形成，或者通过与空气接触形成。在技术上是纯的 m-TDA 因此通常含有少量 TDA 残余物，即，TDA 残余物的含量通常大于 0 重量%，优选

小于 0.1 重量%。

[0073] 当用于气相光气化时,通过上述任一优选的实施方式获得的间甲苯二胺在至少一个蒸发器中汽化,并加热至 200-600℃,优选为 200-500℃,最优选为 250-450℃,并任选以用惰性气体(如 N₂,He 或 Ar)、或者惰性溶剂(如芳烃,其任选地有卤素取代基,如氯苯或邻二氯苯)的蒸气稀释的形式送入反应空间。

[0074] 在本发明的方法中,通过上述一个优选实施方式获得的送入蒸发器的物流被部分汽化的程度为,即,以 m-TDA 的重量为基准,优选至少 70 重量%,更优选至少 90 重量%,最优选至少 95 重量%,但是,其不汽化的程度至少为 0.1 重量%,优选至少为 0.5 重量%,最优选至少为 1.0 重量%。与 m-TDA 一起引入的高沸点物质以及通过加热 m-TDA 形成的杂质会促进氨释放,这些高沸点物质和杂质累积在未汽化部分中。未汽化部分以连续或间歇方式从蒸发器排出,并且不送入气相反应器。较好地,未汽化部分可部分或者全部再送去通过上述蒸馏对粗 TDA 进行处理。在又一个同样优选的实施方式中,未汽化部分可以连续或间歇方式从蒸发器排出,进行处理,优选通过热方式处理。在另一个同样优选的实施方式中,未汽化部分可以连续或间歇方式部分地从蒸发器排出,优选排出 10-90%,与工业纯 m-TDA 一起再直接送入该蒸发器。

[0075] 原则上可以使用任何蒸发器作为胺汽化的蒸发器。可优选使用管束式热交换器、板式热交换器或降膜蒸发器,任选有泵送循环。如果只用于使送入蒸发器的 m-TDA 物流部分汽化,也可以使用例如在 WO 2005/016512A 或 DE 102005036870A1 中所述的微型热交换器或微型蒸发器。

[0076] 在优选的实施方式中,在具有泵送循环的降膜蒸发器中进行间甲苯二胺的汽化。为了气相光气化,将在温度高于间甲苯二胺沸点的降膜蒸发器中汽化的 m-TDA 送入反应器,同时不将该蒸发器进料物流的未汽化部分送入该反应器。将蒸发器进料物流中未汽化的部分与汽化的 m-TDA 分离,该分离可能以一级或多级,并通过简单冷凝、改变流量比例或者任选使用液滴分离器进行。将蒸发器进料物流中未汽化的部分收集在降膜蒸发器的泵储器中,并可从该泵储器部分地送回至降膜蒸发器和 / 或全部或部分地引回至 TDA 蒸馏工序和 / 或全部或部分地排出和除去进行处置。如果将未汽化的部分部分地送回至降膜蒸发器和 / 或全部或部分地引回至 TDA 蒸馏工序,优选连续进行这些操作。如果未汽化部分可部分地送回至降膜蒸发器和 / 或全部或部分地排出和除去进行处置,这些操作可以连续或不连续的方式,优选不连续的方式进行。在 m-TDA 蒸发器中液体量 V 的减小对抑制氨和其他杂质的形成具有有利影响。当使用具有泵送循环和泵储器的降膜蒸发器时,液体量 V 包括在降膜蒸发器、泵送循环中和泵储器中的液体的量。在所有这些实施方式中,调节相应于上面的定义保持在蒸发器底部的液体量 V 和在蒸发器中转化为气相的物流 **M** 之间的比例,使该比例小于 2h。这样可以保证将在本发明范围内的工业纯的间甲苯二胺的物流送入蒸发器,在该蒸发器内只释放少量的氨。

[0077] m-TDA 的汽化和过热优选分几个阶段进行,以避免气态 TDA 物流中有未汽化的液滴。特别优选的是多段汽化和过热步骤,其中在汽化和过热系统之间引入液滴分离器,以及 / 或者汽化设备也可以起液滴分离器的作用。例如,合适的液滴分离器的描述 见“Droplet Separation”A. Bürkholz, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim-New York-Basel-Cambridge, 1989。特别优选的是能够使压力损失低的液滴分离器。最优选的

是,通过至少一个后加热器将汽化的胺加热至所需的使用温度,所述至少一个后加热器也起液滴分离器的作用。较佳的是,所述后加热器具有排液装置,以确保不断地清空该液滴分离器。

[0078] 在气态胺离开流动方向上的最后一个过热器之后,已经被预热至预定温度的所述气态胺以优选 0.01-60 秒,更优选 0.01-30 秒,最优选 0.01-15 秒的平均停留时间加入反应器或者其混合器中以进行反应。通过一些技术措施减少重新形成液滴的风险,例如可以采取充分的隔热,以免由于辐射而造成损失。通过在原料胺进入反应器之前,形成基本不含液滴的原料胺的气流,显著增加了反应器的操作时间。基本不含液滴的原料胺气流表示该气态胺基本上不含未汽化胺的液滴,即,以胺的总重量为基准,最多 0.5 重量%,最优选最多 0.05 重量%的胺以未汽化液滴的形式存在,其余部分的胺都是蒸气形式的胺。最佳的是,所述气态的胺不含未汽化的胺的液滴。在本发明的内容中,任选存在于其它胺气流中的未汽化的胺的液滴未被计为至少 0.1 重量%的未汽化和不被送入该反应器的 m-TDA 的部分。不管夹带在胺气流中的任何胺液滴,以间甲苯二胺的重量为基准,在本发明方法中有含量至少为 0.1 重量%的间甲苯二胺未汽化,并且不被送入进行光气化的反应器。

[0079] 分离出的液体量任选与来自蒸发器的未汽化的 TDA 合并。

[0080] 用于产生送入气相反应器的 m-TDA 气流的蒸发器和 / 或过热器以及管线可以由任何要求的金属材料,例如钢、高等级钢、钛、哈斯特洛伊耐蚀镍基合金、因科镍合金(Inconel) 或其他金属合金制造。优选使用低镍含量的金属材料。

[0081] 汽化的 m-TDA 物流任选用惰性气体或者惰性溶剂的蒸气稀释,将该物流从 200℃ 加热至 600℃ 的温度,与光气物流连续反应,所述光气任选用惰性气体或者惰性溶剂的蒸气稀释,并与胺物流分开在具有恒定或变化截面的管式反应器中从 200℃ 加热至 600℃ 温度,同时保持湍流,平均停留时间为 0.5-15 秒。离开反应空间的气体混合物通过至少一种惰性溶剂和 / 或通过至少一种惰性溶剂和二异氰酸酯的混合物,该溶剂或混合物的温度保持在高于相应二胺的氨基甲酰氯的分解温度。对溶解在惰性溶剂中的二异氰酸酯进行蒸馏处理。

[0082] 在本发明的又一个优选的变化方式中,将 m-TDA 的未汽化物流全部或部分地排出和除去进行处置,或者全部或部分地排出并引入 TDA 蒸馏工序。排出之后但在进行处置或送入 TDA 蒸馏工序之前,优选在该蒸发器中将该未汽化物流冷却至低于 TDA 沸点,更优选冷却至低于 260℃ 的温度,最优选冷却至低于 200℃ 的温度。但是,在该过程中,温度不应低于 100℃,最优选不低于 130℃。可以在已知的任何热交换器中进行冷却,例如管束式热交换器或者板式热交换器。水、冷凝物、二次冷却剂循环、空气和 / 或其它要加热的物流都可以用作冷却剂。较好通过待加热的物流,最优选 TDA 物流进行冷却。

[0083] 在本发明方法的又一个实施方式中,以汽化期间较少氨释放为特征的 m-TDA 可以通过对已不含低沸点物质和 o-TDA 但仍含有高沸点物质的 m-TDA 在较高温度以相对较长停留时间进行热处理获得。该热处理使用的温度优选为 100-350℃,更优选为 130-330℃,最优选为 200-320℃,而在该温度下的停留时间大于 15 分钟,更优选 20 分钟至 10 天,最优选 30 分钟至 4 小时。这种热处理是有利的,因为导致形成氨的反应进行到显著程度,可以将由此形成的氨分离。分离氨后获得的 m-TDA 在随后的汽化期间会使氨分裂出来的倾向减小。

[0084] 本发明还涉及通过间甲苯二胺与光气在气相反应制备间甲苯二异氰酸酯的方法,

该方法中,将间甲苯二胺和光气以气体形式相互分开地送入反应器。气态间甲苯二胺通过在至少一个液体间甲苯二胺的蒸发器中汽化产生,所述液体间甲苯二胺具有以下特性:

[0085] a) 以间甲苯二胺重量为基准,包含总量小于 0.2 重量%的氨和脂环族胺,和

[0086] b) 包含小于 20ppm 的重金属,和

[0087] c) 已经在不低于 100℃的温度热处理至少 15 分钟,因而由此除去形成的氨。

[0088] 本发明的实施方式还要求送入蒸发器的间甲苯二胺具有上面关于氨、脂环族胺和重金属规定的纯度。但是,单有 m-TDA 纯度还不够,因此必须与至少一种另外的措施结合。在本发明的这一实施方式中,这另外的措施是在汽化之前对间甲苯二胺进行热处理。在热处理期间,可以允许残余物含量大于 0.5 重量%。该热处理之后,精确调节蒸发器中存在的液体量 V [千克] 与离开该蒸发器的气体物流 M [千克 / 小时] 之比至小于 2h 不再是绝对必需的。

[0089] 实施例

[0090] TDA 异构体混合物的组成以及脂环族胺的含量通常采用本领域技术人员已知的气相色谱方法测定。Willeboordse 等的方法是合适的 (Willeboordse, F. ;Quick, Q. ;Bishop, E. T. “对二氨基甲苯异构体的直接气相色谱分析 (Direct gas chromatographic analysis of isomeric diaminotoluenes)” 分析化学 (Analytical Chemistry) 1968, 40(10), 1455-1458)。

[0091] TDA 残余物的含量通常采用残余物蒸馏测定,样品中 TDA 残余物的重量含量可通过对蒸馏去除 TDA 异构体、脂环族胺和任选的另外的低沸点物质之前和之后称重来确定。

[0092] 重金属的含量可以采用本领域技术人员已知的方法,通过原子吸收光谱来测定。

[0093] 实际溶解的氨的含量可由液体 m-TDA 样品测定,例如,所述样品可从蒸发器的进料物流获得,或者通过将离开蒸发器的气流中的一部分气流全部冷凝获得。样品可以在高等级钢的高压釜中于 140℃用氮气流吹扫 1 小时,以这种方式从 m-TDA 排出实际溶解的氨。在高压釜外部氮气流不含夹带的 TDA,氨在洗气瓶中用过量的稀硫酸中和。硫酸的耗量和因此实际溶解的氨量可以通过用 0.1N 氢氧化钠溶液反滴定硫酸含量来测定。

[0094] 实施例 1 (对比例):

[0095] 使用已经加上 (topped up) 镍盐的 m-TDA

[0096] 为证明重金属离子对氨释放的影响,在 603 克未除去残余物的 m-TDA 中加入 0.12 克为镍 (II) 盐形式的镍,使镍离子浓度达到 200ppm,在实施例 1 中使用该 m-TDA。该 m-TDA 的残余物含量为 1.13 重量%,而脂环族胺含量为 0.12 重量%,实际溶解的氨的含量为 25ppm。这种已经加入镍离子的 m-TDA 在 320℃下保持 5 小时,在此期间显示极高的氨释放,为 8,155 毫克氨 / 千克 m-TDA。

[0097] 实施例 2 (对比例):

[0098] 在技术上为纯的 m-TDA 热处理期间残余物的形成。

[0099] 在实施例 2 中使用 599 克预先蒸馏并且不含重金属、TDA 残余物和脂环族胺的 m-TDA。在技术上,该样品不含重金属 (< 10ppm) 和残余物 (< 0.05 重量% TDA 残余物),并能降低脂环族胺含量至 0.02 重量%。实际溶解的氨的含量为 31ppm。该样品在 320℃温度下保持 5 小时,在此期间显示氨释放,超过了实际溶解氨的释放,达到 89 毫克氨 / 千克 m-TDA。热处理之后,再次测量残余物含量。测得其增加到 1.01 重量%。

[0100] 实施例 3(对比例)：

[0101] 将包含 3,140 千克 / 小时混合物的物流送入蒸发器,所述混合物包含 1.2 重量 % TDA 残余物、50ppm NH_3 、500ppm 脂环族胺和 3ppm 重金属,余量主要是 m-TDA,在该蒸发器中以 2,400 千克 / 小时汽化该混合物,并送至气相光气化。将 739 千克 / 小时(即,23.5 重量 %)引入物流排出并送入另一个用途。设计的蒸发器为具有泵储器和循环泵的降膜蒸发器,该蒸发器在 320℃和 1.2 巴下操作。泵储器相应于蒸发器底部。该泵储器的工作容积为 1.2m³,相应于蒸发器中保留的液体量,约为 1,020 千克。蒸发器底部保留的液体量与汽化的物流之比为 0.4h。至气相光气化的物流中氨含量约为 90ppm,观察到快速堵塞。

[0102] 实施例 4(对比例)：

[0103] 将由 2,402 千克 / 小时的混合物组成的物流送入实施例 3 的装置中,所述混合物在技术上不含残余物和重金属,含有 1,000ppm 脂环族胺和 12ppm 氨,余量主要是 m-TDA。约 2,400 千克 / 小时汽化,约 2 千克 / 小时(即 0.08 重量 %引入物流)被排出送入另一个用途。该泵储器的工作容积为 1.2m³,相应于蒸发器中保留的液体量,约为 1,020 千克。蒸发器底部保留的液体量与汽化的物流之比为 0.4h。至气相光气化的物流中氨含量约为 76ppm,观察到易见的堵塞。

[0104] 实施例 5(对比例)：

[0105] 将由 2,450 千克 / 小时的混合物组成的物流送入实施例 3 的装置中,所述混合物在技术上不含残余物和重金属,含有 1,000ppm 脂环族胺和 12ppm 氨,余量主要是 m-TDA。约 2,400 千克 / 小时汽化,约 50 千克 / 小时(即 2.0 重量 %引入物流)被排出送入另一个用途。该泵储器的工作容积为 6m³,相应于蒸发器中保留的液体量,约为 5,100 千克。蒸发器底部保留的液体量与汽化的物流之比为 2.1h。至气相光气化的物流中氨含量约为 137ppm,观察到快速堵塞。

[0106] 实施例 6

[0107] 将由 2,424 千克 / 小时的混合物组成的物流送入实施例 3 的装置中,所述混合物在技术上不含重金属,含有 200ppm 脂环族胺、14ppm 氨和 0.1 重量 %残余物,余量主要是 m-TDA。约 2,400 千克 / 小时汽化,约 24 千克 / 小时(即 1.0 重量 %引入物流)被排出送入另一个用途。该泵储器的工作容积为 1.2m³。蒸发器底部保留的液体量与汽化的物流之比为 0.4h。至气相光气化的物流的氨含量约为 30ppm,观察到与实施例 3 至实施例 5 相比,堵塞倾向较低,增加了操作工时数。

[0108] 虽然在前文中为了说明起见,对本发明进行了详细的描述,但应理解,这些详细描述仅仅是为了说明,在不偏离本发明的精神和范围的情况下,本领域技术人员可对其作出改变,本发明仅由权利要求书限定。