



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009147083/04, 18.12.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.12.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
19.12.2008 DE 102008063991.5

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

(45) Опубликовано: 27.08.2014 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 1935876 A1, 25.06.2008. EP 0570799
A1, 24.11.1993. EP 1449826 A1, 25.08.2004. RU
2136658 C1, 10.09.1999

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

**БИСКУП Клаус (DE),
БРУНС Райнер (DE),
ЛОРЕНЦ Вольфганг (DE),
ПАДЕКЕН Ларс (DE),
ПЕННЕМАНН Бернд (DE),
ПОЛЬ Фриц (DE),
РАУШ Андреас (DE),
ШТЕФФЕНС Фридрих (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

БАЙЕР МАТИРИАЛЬСАЙЕНС АГ (DE)**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТА-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА (ЕГО ВАРИАНТЫ)**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения м-толуилендиизоцианата реакцией мета-толуилендиамина с фосгеном в газовой фазе. Согласно предлагаемому способу мета-толуилендиамин и фосген, отдельно друг от друга, в газообразной форме подводятся в реактор, при этом газообразный мета-толуилендиамин образуется посредством испарения, по меньшей мере, в одном испарителе. Способ характеризуется тем, что а) жидкий мета-толуилендиамин, подведенный в испаритель, содержит меньше чем 0,5 мас.% в расчете на массу мета-толуилендиамина, осадка мета-толуилендиамина и в сумме меньше чем 0,2 мас.% в расчете на массу мета-толуилендиамина, аммиака и циклоалифатических аминов; б) жидкий мета-толуилендиамин, подведенный в испаритель,

содержит меньше чем 20 частей на млн. в расчете на массу мета-толуилендиамина, тяжелых металлов; с) соотношение между количеством жидкости V [кг], находящимся в испарителе, и газовым потоком $\dot{M}$ [кг/ч], покидающим испаритель, принимает значение меньше 2 ч; d) мета-толуилендиамин, подведенный в испаритель, частично испаряется, при этом доля мета-толуилендиамина, по меньшей мере, 0,1 мас.% в расчете на массу мета-толуилендиамина не испаряется; е) неиспаренная доля мета-толуилендиамина не подводится в реактор. Способ позволяет снизить образование мешающих твердых веществ и связанных с этим налипаний и засорений оборудования. 3 з.п. ф-лы, 6 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 526 621** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C07C 263/10 (2006.01)

C07C 265/14 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009147083/04, 18.12.2009**

(24) Effective date for property rights:
18.12.2009

Priority:

(30) Convention priority:
19.12.2008 DE 102008063991.5

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

(45) Date of publication: **27.08.2014 Bull. № 24**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**BISKUP Klaus (DE),
BRUNS Rajner (DE),
LORENTs Volfgang (DE),
PADEKEN Lars (DE),
PENNEMANN Bernd (DE),
POL' Frits (DE),
RAUSh Andreas (DE),
ShTEFFENS Fridkhel'm (DE)**

(73) Proprietor(s):

BAJER MATIRIAL'SAJENS AG (DE)

(54) METHOD OF OBTAINING META-TOLUELENE DIISOCYANATE (ITS VERSIONS)

(57) Abstract:

FIELD: medicine, pharmaceutics.

SUBSTANCE: invention relates to method of obtaining m-toluylene diisocyanate by reaction of meta-toluylene diamine with phosgene in gas phase. In accordance with claimed method meta-toluylene diamine and phosgene, separately from each other, are supplied to reactor in gaseous form, and gaseous meta-toluylene diamine is formed by evaporation in, at least, one evaporator. Method is characterised by the following: a) liquid meta-toluylene diamine, supplied into evaporator, contains less than 0.5 wt % calculated per weight of meta-toluylene diamine of meta-toluylene diamine sediment and in total less than 0.2 wt % calculated per weight of meta-toluylene diamine of ammonia and cycloaliphatic amines; b) liquid meta-

toluylene diamine, supplied into evaporator, contains less than 20 ppm, calculated per weigh of meta-toluylene diamine, of heavy metals; c) ratio between quantity of liquid V [kg], present in evaporator, and gas flow $\dot{M}$ [kg/h], discharged from evaporator, takes value less than 2 p; d) meta-toluylene diamine, supplied into evaporator, is partially evaporated, and part of meta-toluylene diamine is, at least, 0.1 wt % calculated per weight of meta-toluylene diamine does not evaporate; e) non-evaporated part of meta-toluylene diamine is not supplied into reactor.

EFFECT: method makes it possible to reduce formation of interfering solid substances and associated with this adhesions and clotting of equipment.

4 cl, 6 ex

R U 2 5 2 6 6 2 1 C 2

R U 2 5 2 6 6 2 1 C 2

Изобретение относится к области получения ароматических изоцианатов, в частности к способу получения мета-толуилендиизоцианата посредством фосгенирования мета-толуилендиамина в газовой фазе (его варианты).

Изоцианаты получают в больших количествах и преимущественно служат в качестве исходных веществ для получения полиуретанов. В большинстве случаев их получение осуществляется путем взаимодействия соответствующих аминов с фосгеном. Вариантом получения изоцианатов является взаимодействие аминов с фосгеном в газовой фазе. Этот способ проведения процесса, обычно называемый газофазным фосгенированием, отличается тем, что условия реакции выбираются таким образом, что, по меньшей мере, компоненты реакции - амин, изоцианат и фосген, однако, предпочтительно все без исключения исходные вещества, продукты и промежуточные продукты реакции при выбранных условиях являются газообразными. Преимуществами газофазного фосгенирования среди прочего являются пониженное объемное содержание фосгена в газовой смеси, предотвращение образования тяжело фосгенирующихся промежуточных продуктов, а также более высокие выходы в реакции. Данное изобретение касается исключительно газофазного фосгенирования.

Из настоящего уровня техники известны различные способы получения диизоцианатов посредством реакции диаминов с фосгеном в газовой фазе.

Особенно фосгенирование алифатических диаминов в газовой фазе описано довольно часто. Так, европейский патент EP 289840 B1 раскрывает способ получения диизоцианатов посредством фосгенирования соответствующих диаминов в газовой фазе, отличающийся тем, что парообразные диамины, в некоторых случаях разбавленные инертным газом или парами инертного растворителя, и отдельно фосген нагревают до температур от 200°C до 600°C и непрерывно, в цилиндрическом реакционном пространстве, при поддержании турбулентного потока вводят в контакт друг с другом. Газовая смесь, покидающая реакционное пространство, отводится за счет инертного растворителя, который поддерживается при температуре выше температуры разложения хлорангидрида карбаминовой кислоты, соответствующего диамину. Диизоцианат, растворенный при этом в инертном растворителе, подвергается дистилляционной обработке.

В литературе также описана реакция диаминов с фосгеном с образованием соответствующих диизоцианатов.

Европейский патент EP 593334 B1 раскрывает способ получения ароматических диизоцианатов в газовой фазе, при этом используется трубчатый реактор. В нем смешение эдуктов достигается за счет сужения стенок. Реакция происходит в температурной области от 250 до 500°C. Способ все-таки является проблематичным, так как смешение потока эдуктов только за счет сужения стенки трубы плохо функционирует в сравнении с использованием настоящего смешивающего органа. Плохое смешивание приводит обычно к нежелательно высокому образованию твердых веществ.

На опытах не удалось минимизировать образование твердых веществ, наблюдаемое, в частности, при реакции ароматических диаминов с фосгеном в газовой фазе, для того, чтобы таким образом создать возможность промышленно проводимого фосгенирования ароматических диаминов в газовой фазе. При этом усовершенствования в процессе промышленного фосгенирования ароматических аминов в газовой фазе фокусируются на улучшении смешения потока эдуктов, а также на выравнивании потока в газофазном реакторе, что приводит к увеличенному времени простоя газофазного реактора.

Европейский патент EP 570799 B1 раскрывает способ получения ароматических

диизоцианатов, отличающийся тем, что реакция относящегося к этому диамина с фосгеном проводится в трубчатом реакторе выше температуры кипения диамина, в течение среднего времени выдержки от 0,5 до 5 секунд, и при котором среднее отклонение от среднего времени выдержки составляет меньше чем 6%. Согласно содержанию европейского патента EP 570799 B1, как слишком долгие, так и слишком короткие времена выдержки приводят к нежелательному образованию твердых веществ, так что требуется выравнивание потока в реакционном пространстве и прежде всего следует исключить обратное смешение компонентов в реакционном пространстве.

Приемы для выравнивания соотношений потоков являются также предметом европейского патента EP 1362847 B1. Европейский патент EP 1362847 B1 раскрывает способ получения ароматических диизоцианатов в газовой фазе, при котором за счет улучшенного проведения реакции в трубчатых реакторах посредством технологических приемов в отношении потоков, таких как выравнивание и центрирование потоков эдуктов, устраняются временные колебания температуры и асимметрия в температурном распределении, которые, согласно техническому решению европейского патента EP 1362847 B1, ведут к налипанию и засорению в реакторе и тем самым к сокращению срока службы реакторов.

Согласно содержанию европейского патента EP 1449826 A1, при реакции ароматических диаминов с фосгеном в газовой фазе взаимодействие фосгена с диамином с образованием диизоцианата находится в конкуренции с последующей реакцией диамина с диизоцианатом с образованием соответствующих олигомеров мочевины, при этом улучшенное смешивание эдуктов фосгена и диамина при одновременном предотвращении обратного потока в реактор повышает селективность образования диизоцианата и снижает образование мочевины. Тем самым, согласно техническому решению европейского патента EP 1449826 A1, снижаются количества продукта конденсации в трубчатом реакторе, которые по причине их отложения на стенках реактора приводят к уменьшению свободного поперечного сечения трубки и к постепенному повышению давления в реакторе и в конце концов определяют длительность способа. Аппаратные решения для улучшенного смешивания эдуктов раскрывают также европейская заявка EP 1526129 A1, немецкая заявка DE 10359627 A1 и международная заявка WO 2007/028715 A, при этом в отношении потоков используются технологические приемы для создания завихрений, концентрически расположенные кольцевые зазоры сопел (EP 1526129 A1) с единичной (DE 10359627 A1) или многократной подачей амина (WO 2007/028715 A), а также несколько сопел для подачи аминов, расположенных параллельно оси трубчатого реактора (EP 1449826 A1).

Но все-таки не только физико-технологические условия реакции, но также свойства ароматических диаминов, использованных в реакции с фосгеном в газовой фазе, были предметом раскрытого способа.

Так, согласно техническому решению международной заявки WO 2008/071564 A, амины, которые в газофазном фосгенировании должны быть превращены в соответствующие изоцианаты, обязаны удовлетворять определенным требованиям. Для этого особенно пригодны такие амины, которые в течение протекания реакции при существующих условиях в газофазном реакторе разлагаются, самое большее на 2% мол., особенно предпочтительно, самое большее, на 1% мол. и в высшей степени предпочтительно, самое большее, на 0,5% мол. Согласно техническому решению международной заявки WO 2008/071564 A, таковыми являются алифатические или циклические амины. Согласно международной заявке WO 2008/071 564 A могут быть

использованы также ароматические амины, в той степени, в какой они могут быть переведены в газовую фазу без существенного разложения. В качестве предпочтительно подходящих ароматических аминов международная заявка WO 2008/071564 A

5 раскрывает толуилендиамин (TDA), в виде 2,4- или 2,6-изомера или в виде их смеси, например, в виде смеси с соотношением от 80:20 до 65: 35 (моль/моль), диаминобензол, 2,6-ксилидин, нафтилендиамин или 2,4' - или 4,4'-метилена(дифенилдиамин) (MDA) или смесь их изомеров. Указания, как ароматические диамины, обозначаемые как

10 предпочтительно подходящие, без существенного разложения могут быть переведены в газовую фазу, все-таки не могут быть почерпнуты из международной заявки WO 2008/071564 A.

Использование ароматических аминов, которые предпочтительно без разложения могут быть переведены в газовую фазу, рекомендует также европейская заявка EP 1935876 A1. Указанная заявка раскрывает способ получения изоцианатов в газовой фазе, при котором реакционное пространство не содержит ни поверхностей нагрева,

15 которые могут дать толчок к термической нагрузке, приводящей к последующим реакциям, таким как образование изоцианурата или карбодиимида, ни поверхностей охлаждения, которые могут дать толчок конденсации с последующим образованием отложений.

Специальную технику испарения при принятии во внимание термической нагрузки

20 амина, используемого в газозофазном фосгенировании, раскрывает европейский патент EP 1754698 A1. Согласно техническому решению европейского патента EP 1754698 A1, отложения, наблюдаемые в реакторе для взаимодействия используемого амина с фосгеном, вызываются, во-первых, разложением используемых аминов во время реакции. Во-вторых, длительные времена пребывания в испаренном состоянии и при перегреве,

25 особенно при использовании алифатических аминов, приводят к наблюдаемому частичному разложению с отщеплением аммиака. Это наблюдаемое частичное разложение с отщеплением аммиака, особенно при использовании алифатических аминов, во время испарения снижает не только выход, но при последующей реакции фосгенирования также образуются отложения хлорида аммония в подсоединенных

30 подводных трубах и аппаратах. Установки должны очищаться после этого относительно часто, при этом возникают соответствующие потери продукта. Европейская заявка на патент EP 1754698 A1 описывает, что указанные недостатки имеют место, в частности, для трубчатых теплообменников, пластинчатых теплообменников или для пленочных испарителей с нисходящим потоком, используемых

35 обычно для испарения и перегрева амина. В качестве технического решения указанная заявка предлагает подавить отщепление аммиака во время испарения за счет того, что для испарения и перегрева алифатических аминов должны быть использованы специальные милли- или микротеплообменники. В раскрытом способе амины полностью испаряются в испарителе, так что отказываются от уже упомянутых циркуляционных

40 потоков через аппараты, таким образом амин проходит через аппарат только один раз.

Недостатками микротеплообменников, раскрытых в европейской заявке на патент EP 1754698 A1, являются очень маленькие каналы, так что уже очень незначительные количества твердых веществ, которые всегда присутствуют в технологических процессах,

45 приводят к закупорке, и тем самым ресурс работы испарителя снижается. Кроме того, недостатком раскрытого общего испарения аминов является то, что амины не должны содержать не испаряемых составных частей, так как, в противном случае, они неизбежно откладываются в виде твердого осадка на поверхности испарителя, тем самым ухудшают

переход тепла и, в конце концов, приводят к закупорке испарителя. Подготовка аминов требуемого качества в технологическом процессе все-таки является очень накладной и дорогой. Тем самым, благодаря техническому решению указанной заявки, улучшается срок службы реактора, правда срок службы системы испарителя все-таки явно
5 ухудшается, так что общий срок службы производственной установки предпочтительным образом не улучшается.

Минимизация термической нагрузки аминов при их испарении для реакции с фосгеном в газовой фазе также является предметом европейской заявки на патент EP 1935876 A1. Европейская заявка на патент EP 1935876 A1 раскрывает, что амины перед реакцией
10 с фосгеном, как правило, испаряются и нагреваются до температуры от 200°C до 600°C и в некоторых случаях разбавляются инертным газом, таким как N₂ (азот), He (гелий), Ar (аргон) или парами инертного растворителя, например ароматическими углеводородами, в некоторых случаях галогензамещенными, например такими, как хлорбензол или о-дихлорбензол, который подводят к реакционному пространству.
15 Согласно техническому решению указанной заявки, испарение исходных аминов может происходить во всех известных аппаратах для испарения, предпочтительно используются системы испарения, при которых небольшой объем работы с высокой циркуляционной способностью ведется через пленочный испаритель с нисходящим потоком и при этом для минимизации термической нагрузки исходных аминов процесс испарения - как
20 приведено выше - в некоторых случаях сопровождается подачей инертного газа и/или паров инертного растворителя.

Несмотря на попытки оптимизировать реакцию ароматических аминов с фосгеном в газовой фазе и при этом, в частности, минимизировать образование твердых веществ, наблюдаемое при реакции ароматических диаминов с фосгеном в газовой фазе, имеется
25 дальнейшая потребность в улучшении газофазного фосгенирования ароматических диаминов, для того чтобы таким образом создать возможность промышленно проводимого фосгенирования ароматических диаминов в газовой фазе. Поразительным образом было найдено, что газофазное фосгенирование ароматических диаминов в промышленном масштабе также зависит от качества ароматических диаминов, и что
30 за счет комбинации качества используемых аминов со специальной технологией испарения существенно улучшаются ресурсы работы установок для газофазного фосгенирования.

Заявляемое улучшение способа газофазного фосгенирования ароматических аминов требует понимания состава используемых сырьевых веществ.

Известно, что ароматические амины могут быть получены каталитическим
35 гидрированием соответствующих ароматических динитросоединений. Гидрирование может происходить при совместном использовании растворителей, таких как метанол, этанол или изопропанол, но также без таких посторонних растворителей. Гидрирование может быть проведено с помощью катализаторов, диспергированных в реакционной
40 смеси, которые затем отделяются с помощью седиментации или фильтрации и в некоторых случаях возвращаются в процесс, или удерживаются в реакционной системе с помощью мембранной фильтрации. В качестве катализатора могут быть использованы легированные или нелегированные никелевые катализаторы Ренея или также
45 металлические катализаторы, которые содержат, например, иридий, кобальт, медь, палладий или платину. Подобные процессы известны из настоящего уровня техники и представлены, например, в немецких патентах DE 2135154 B, DE 3734344 A1, европейском патенте EP 634391 B1, немецком патенте DE 4435839 A1, европейских патентах 1287884 B1, EP 978505 B1, EP 1033361 B1. При гидрировании, наряду с ароматическим амином

и неизбежно сопутствующим продуктом водой, образуются также органические побочные продукты. Органические побочные продукты разделяются обычно или по положению их точек кипения по отношению к ароматическому амину на группы легкокипящих и высококипящих соединений, или на различные группы с химических

5 точек зрения.

В случае технологического нитрования толуола в динитротолуол (DNT) и его гидрирования в толуилендиамин (ТДА) в качестве продукта получается сырая смесь ТДА, которая, наряду с неизбежным образом образовавшейся водой и толуилендиамином, содержит некоторые подобные органические побочные продукты.

10 Неводная часть сырой смеси ТДА состоит главным образом из - от 92 до 96% масс. м-изомеров ТДА (2,4- и 2,6-ТДА), из менее чем 1% масс. пара-изомеров ТДА (2,5-ТДА), от 3 до 5% масс. легкокипящих фракций и от 0,2 до 2% масс. высококипящих фракций, при этом процентные данные дополняются, соответственно, до 100% масс.

м-ТДА-изомеры в смысле представленного изобретения означают при этом

15 изомерную смесь из 2,4- и 2,6-ТДА. Предпочтительно получается изомерная смесь, содержащая от 78 до 82% масс. 2,4-ТДА и от 18 до 22% масс. 2,6-ТДА. В заявляемом процессе взаимодействия ароматических диаминов с фосгеном в газовой фазе возможны все-таки также изомерные смеси м-ТДА с соотношениями изомеров, отклоняющимися от указанного, также как и раздельное использование технически чистых 2,4- и 2,6-

20 ТДА-изомеров. Тем самым в соответствующих местах подразумевается использование понятия мета-толуилендиамин.

В смысле представленного изобретения легко кипящими фракциями являются соединения, которые имеют более низкую точку кипения, чем оба м-ТДА-изомера, и высококипящими фракциями являются соединения, которые имеют более высокую

25 точку кипения, чем оба м-ТДА-изомера.

Учитывая понятие «с химических точек зрения», неводная часть сырой смеси ТДА, кроме ТДА-изомеров из толуидинов и аммиака, которые следует причислять, соответственно, к легкокипящим соединениям, состоит также из циклоалифатических аминов. К группе циклоалифатических аминов в смысле представленного изобретения

30 принадлежат соединения, которые были образованы за счет гидрирования ароматического кольца одного из ТДА-изомеров или толуидина, и в некоторых случаях могут включать кислородсодержащие группы, такие как кето- или гидроксигруппы. Циклоалифатические амины могут быть низко- или высококипящими соединениями.

Состав изомерной смеси толуилендиаминов (ТДА) и содержание в ней легкокипящих

35 соединений и циклоалифатических аминов рассчитывается обычно с помощью газохроматографических методов, которые экспериментально легко доступны. Например, для этого подходит метод Виллебордсе и др. (Willeboordse, F; Quick, Q; Bishop, E.T. "Direct gas chromatographic analysis of isomeric diaminotoluenes" Analytical Chemistry 1968, 40 (10), 1455-1458).

40 За счет окислительного связывания двух ТДА-изомеров часто образуются окрашенные, олигомерные образования. Эти образования относят к группе высококипящих соединений и обозначают в общем случае как ТДА-осадок (Krauter, J.G.E.; Groß, M.; Panster, P: "Influence of Hydrogen Supply on By-Product Formation during the Hydrogenation of DNT to TDA", Science and Technology in Catalysis 2002, 427-430).

45 Международная заявка WO 2005/066113 A1 описывает ТДА-осадок в виде олигомеров и полимеров, в основном состоящий из азо-, азокси- или гидразин-соединений. Дополнительно указывает эта заявка на то, что ТДА-осадок может содержать остатки катализатора, также тяжелые металлы, такие как иридий, медь, кобальт, никель, железо,

палладий или платина. Европейский патент EP 659173 B1 описывает в качестве возможных составных частей TDA-осадка дифенилметаны, дифениламины, акридины и феназины, а также соединения, которые содержат, по меньшей мере, два ароматических кольца.

5 Следуя правилу известного уровня техники, в представленном изобретении понятие «TDA-осадок» охватывает также органические соединения, которые содержат, по меньшей мере, два ароматических кольца, но могут нести различные функциональные группы. Кроме того, в смысле представленного изобретения следует понимать, что TDA-осадок может представлять собой смесь названных органических соединений с
10 остатками катализатора, а также тяжелых металлов, например таких, как иридий, медь, кобальт, никель, железо, палладий или платина.

Содержание TDA-осадка определяется обычно с помощью дистилляции остатка, при этом массовая доля TDA-осадка в пробе рассчитывается с помощью взвешивания, перед и после того, как TDA-изомеры, циклоалифатические амины и в некоторых
15 случаях другие легкокипящие соединения были отогнаны. Содержание тяжелых металлов, а это все металлы, которые имеют в периодической системе элементов более высокий порядковый номер, чем элемент титан, может быть рассчитано согласно известным методам с помощью атомно-адсорбционной спектроскопии.

Сырая TDA-смесь, полученная при гидрировании, для дальнейшего использования
20 обычно очищается. Очистка может быть проведена при этом с помощью дистилляции, кристаллизации и/или последующей термической обработки, а также с помощью процессов химического окисления или восстановления.

В технологическом способе процесс очистки проводится предпочтительно дистилляционно, и таким образом реакционная вода, а также легкокипящие соединения,
25 такие как аммиак, гексагидро-толуидин, гексагидро-толуилендиамин и в некоторых случаях растворитель, частично или полностью удаляются. Указанное отделение воды, легкокипящих соединений и в некоторых случаях также растворителя может происходить в одну или несколько ступеней. Предпочтительно после этого проводится дистилляционное удаление одного или нескольких орто-изомеров толуилендиамина,
30 при этом указанное дистилляционное отделение о-TDA может проводиться в одну или несколько ступеней. При этом содержание о-TDA предпочтительно снижается менее чем до 0,3% масс. (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, A.R.Cartolano: Toluenediamine, John Wiley & Sons, 2001).

После стадий дистилляции для обработки сырой TDA-смеси может происходить
35 дальнейшее концентрирование м-толуилендиамина (м-TDA) таким образом, что TDA-осадок отделяется из оставшегося м-TDA. Согласно известному уровню техники, отделение TDA-осадка из м-TDA снова происходит обычно за счет использования дистилляционных методов. Не было недостатка в попытках отделять непрерывно TDA-осадок и при возможно низких энергетических затратах и потерях м-TDA. Все эти
40 способы ведут к м-TDA, который в техническом смысле может быть обозначен как свободный от TDA-осадка, но также такой, в техническом смысле чистый м-TDA, никогда не бывает полностью свободным от осадка, так как известные количества осадка вновь образуются при термической нагрузке.

Европейский патент EP 659173 B1 называет отделение TDA-осадка от м-TDA
45 предпочтительным, так как за счет этого снижается образование высокомолекулярных соединений при реакции амина с фосгеном с образованием диизоцианата в жидкой фазе и тем самым необходимая выгрузка указанных высокомолекулярных компонентов из TDI-процесса должна иметь место в небольшой степени (Ullmann, 4. Auflage, Band 13,

S. 351). Кроме того, европейский патент EP 659173 B1 утверждает, что только свободный от осадка м-ТДА может использоваться в газофазном фосгенировании. Однако это утверждение, что исключительно свободный от осадка ТДА может быть использован для газофазного фосгенирования, в документе EP 659173 B1 подробно не излагается.

5 В общем европейский патент EP 659173 B1 раскрывает способ отделения осадка, в котором при помощи посторонних веществ, отличных от ТДА-смесей, с точкой кипения выше 290°C м-ТДА может быть отделен от ТДА-осадка, при этом получается смесь осадок/вспомогательные вещества с долей м-ТДА 1-5% масс.

10 Европейский патент EP 794170 B1 называет способ, раскрытый в европейском патенте EP 659173 B1, имеющим недостатки, так как соотношение осадка к вспомогательным веществам составляет в лучшем случае только 1:2 и, наряду с затратами на вспомогательные вещества и их утилизацию, также должны быть приняты во внимание большие затраты энергии для достижения требуемой температуры в кубе 290°C, которая необходима для полного отделения м-ТДА. Европейский патент EP 794 170 B1

15 предлагает, вместо вспомогательного вещества, чужеродного ТДА-смесей, использовать в качестве вытягивающего средства о-ТДА. Тем самым может быть получен содержащий осадок поток, состоящий из 50% масс. осадка, 40% масс. о-ТДА и 10% масс. м-ТДА-изомеров, который подается на термическую утилизацию. Содержание м-ТДА в 10% масс., оставшееся в потоке, содержащем осадок, представляет важную потерю с точки зрения экономики.

20 Получение в техническом смысле чистого м-ТДА за счет отделения осадка от м-ТДА при использовании о-ТДА в качестве вытягивающего средства также является предметом международной заявки WO 2002/048075 A1. В способе, раскрытом в международной заявке WO 2002/048075 A1, м-ТДА в содержащем осадок потоке с использованием

25 стрипп-колонны обменивается на о-ТДА, и не за счет простого смешивания и дистилляции, как в европейском патенте EP 794170 B1. Тем самым содержание м-ТДА в содержащем осадке потоке может быть снижено до менее 0,9% масс., частично до значения ниже установленной границы.

30 С другой стороны получается м-ТДА, который в основном состоит из 2,4- и 2,6-измеров ТДА и содержит только еще около 1% масс. (1000 частей на млн.) о-ТДА и только около 0,1% масс. ТДА-осадка. Недостатком этого способа является неизбежная перегрузка аппаратов и перерасход энергии.

Европейский патент EP 1746083 A1 разрешает необходимость перегрузки аппаратуры таким образом, что сырой ТДА разделяется в разделительной колонне дистилляционно,

35 по меньшей мере, на четыре потока продуктов P1-P4, при этом поток продуктов P1 есть поток, содержащий легкокипящие фракции, и поток продуктов P2 является потоком, содержащим о-ТДА, и поток P3 является потоком, содержащим м-ТДА, и поток продуктов P4 - это поток продуктов, содержащий высококипящие соединения и м-ТДА. Посредством этого способа может быть получен, например, поток P3, который, наряду

40 с м-ТДА, содержит еще 0,59% масс. п-ТДА и только еще 0,1% масс. о-ТДА и в техническом смысле свободен от осадка. Из потока продуктов P4 колонны с перегородкой в дополнительном аппарате может быть отделен м-ТДА. Это может происходить с помощью дистилляционных методов в смысле вышеназванного уровня техники или, например, с помощью использования смесителя-сушиллки, которая работает

45 при нагревании в вакууме.

Согласно известному уровню техники, естественно, известны способы переводить сырой ТДА, как он получается в промышленности из гидрирования ДНТ (динитротолуола), в техническом смысле свободный от осадка м-ТДА. Кроме того,

известный уровень техники рекомендует, что только свободный от осадка м-ТДА должен быть использован в реакции с газообразным фосгеном.

Из известного уровня техники специалист тем самым выводит общее положение, что он может испарить технически чистый м-ТДА, полученный после отделения осадка, согласно методам известного уровня техники и тем самым может полностью подвести к газофазному фосгенированию.

Поразительным образом было все-таки найдено, что указанный способ действия, взятый из уровня техники и весьма предпочтительный относительно направления потока веществ, не сохраняется, а, в противоположность, оказывается не применимым для экономичного проведения газофазного фосгенирования м-ТДА.

Полный перевод технически чистого м-ТДА в газовую фазу с целью фосгенирования в газовой фазе поразительным образом приводит не к требуемой для газофазного фосгенирования чистоте парообразного ТДА, а к значительному образованию аммиака. Это высвобождение аммиака во время полного испарения м-ТДА приводит как в последующей реакции фосгенирования, так и в подключенных проводящих трубках и аппаратах к отложениям хлорида аммония. Эти установки должны затем относительно часто очищаться, при этом возникают соответствующие потери продукта. Кроме того, было найдено, что, в соответствии с известным уровнем техники, освобожденный от своего осадка м-ТДА, который в техническом смысле может быть назван как свободный от м-ТДА-осадка, никогда полностью не бывает свободен от осадка, так как известные количества осадка вновь образуются при термической нагрузке. В особенности при полном переводе м-ТДА в газовую фазу, рекомендованном согласно известному уровню техники, этот осадок приводит к отложениям в испарительных системах и тем самым к ограниченному времени службы испарительной системы или установок для фосгенирования в газовой фазе.

Задачей представленного изобретения поэтому было предоставить в распоряжение простой способ получения м-ТДИ (m-TDI) посредством фосгенирования м-ТДА в газовой фазе, с испарением м-ТДА, который отличается незначительным высвобождением аммиака при одновременно длительном времени службы испарительной аппаратуры и тем самым гарантирует сниженное образование мешающих твердых веществ и связанных с этим налипаний, засорений и длительных простоев и тем самым отличается существенно повышенным ресурсом работы.

Задача, лежащая в основе настоящего изобретения, может быть решена таким образом, что, во-первых, подлежащий испарению м-ТДА с целью фосгенирования в газовой фазе должен содержать, по возможности, незначительное количество компонентов, благоприятствующих высвобождению аммиака. Понятно, что подлежащий испарению м-ТДА с целью фосгенирования в газовой фазе должен содержать по возможности меньше физически растворенного аммиака.

Тип и содержание примесей, находящихся в подлежащем испарению м-ТДА, существенно влияют на степень высвобождения аммиака во время испарения. Если м-ТДА испаряется, то повышается концентрация примесей и степень высвобождения аммиака еще более увеличивается. Нежелательные изомеры м-ТДА в этом смысле не являются примесями. Примесями, которые благоприятствуют усиленному высвобождению аммиака, являются ТДА-осадок, циклоалифатические амины и тяжелые металлы. Тяжелые металлы, в частности никель, способствуют в особой степени сильному высвобождению аммиака (пример 1) и накапливаются при испарении м-ТДА в кубе испарителя.

С другой стороны, поразительным образом было найдено, что отделение примесей,

благоприятствующих высвобождению аммиака из м-ТДА одного, не является достаточной мерой для выполнения задачи, лежащей в основе изобретения. Это происходит потому, что из технически чистого м-ТДА, при соответствующей термической нагрузке технически чистого м-ТДА, могут образовываться количества аммиака, которые все же еще достаточны, чтобы вызвать существенные отложения в процессе газофазного фосгенирования. Эти наблюдения объясняются тем, что при термической нагрузке вновь образуются известные количества осадка (пример 2).

Снижение высвобождения аммиака до технически предпочтительной степени в отношении существенного повышения ресурса работы газофазного фосгенирования м-ТДА при одновременно существенно улучшенном сроке службы используемых систем испарения могло быть достигнуто поразительным образом за счет комбинации трех приемов, комбинация которых не может быть взята из настоящего уровня техники. Так, в качестве первого приема в испарении следует использовать м-ТДА, который, превышая известный уровень техники, отличается тем, что он, по возможности, содержит небольшие количества аммиака, ТДА-осадка, циклоалифатических аминов, а также тяжелых металлов. Указанный прием следует скомбинировать со вторым и третьим приемами, которые минимизируют образование примесей и аммиака из технически чистого м-ТДА во время нагревания с целью испарения. Второй прием состоит в том, чтобы испарение м-ТДА проводить таким образом, что соотношение между количеством жидкости, находящимся в испарителе V [кг], и газовым потоком $\dot{M}$ [кг/ч], покидающим испаритель, принимает значение меньше 2 ч.

$$\frac{V}{\dot{M}} < 2 \text{ ч}$$

с V = количеству жидкости в м-ТДА-испарителе [единица: масса]; количество жидкости V включает при этом количество жидкости в [кг], находящееся в испарителе, которое, например, в случае испарителей с перекачкой или циркуляционных испарителей также охватывает количества жидкости в перекачке или в циркуляции; и $\dot{M}$ = газовый поток, покидающий испаритель [единица: масса/время].

Дополнительно в третьем приеме м-ТДА, подведенный к испарителю, не полностью испаряется, но все же часть, по меньшей мере, 0,1% масс. выгружается из испарителя и указанная оставшаяся часть не подается в реактор для реакции м-ТДА с фосгеном.

Предметом изобретения является поэтому способ получения метатолуилендиизоцината с помощью реакции метатолуилендиамин с фосгеном в газовой фазе, при котором метатолуилендиамин и фосген, отделенные друг от друга, в газообразной форме подводятся в реактор, при этом газообразный метатолуидин за счет испарения получается, по меньшей мере, в одном испарителе, отличающийся тем, что

а) жидкий метатолуилендиамин, подведенный в испаритель, содержит меньше чем 0,5% масс., предпочтительно между 0,01 и 0,1% масс. в расчете на массу метатолуилендиамин, осадка толуилендиамин и в сумме меньше чем 0,2% масс. в расчете на массу метатолуилендиамин, аммиака и циклоалифатических аминов, и

б) жидкий метатолуилендиамин, подведенный в испаритель, содержит меньше чем 20 частей на млн., предпочтительно между 0,05 частей на млн. и 10 частей на млн. в расчете на массу метатолуилендиамин, тяжелых металлов, и

с) соотношение между количеством жидкости, находящимся в испарителе V [кг], и газовым потоком $\dot{M}$ [кг/ч], покидающим испаритель, принимает значение меньше 2 ч, и

d) мета-толуилендиамин, подведенный в испаритель, частично испаряется, при этом часть мета-толуилендиамина, составляющая по меньшей мере 0,1% масс. в расчете на массу мета-толуилендиамина, не испаряется, и

e) неиспаренная часть мета-толуилендиамина не подводится в реактор.

5 Особенно предпочтительно изобретение относится к способу, при котором мета-толуилендиамин, подведенный в испаритель, содержит

a1) меньше чем 50 частей на млн., предпочтительно между 0,1 и 20 частей на млн. в расчете на массу мета-толуилендиамина, аммиака и

a2) меньше чем 0,1% масс., предпочтительно между 0,01% масс. и 0,05% масс. в
10 расчете на массу мета-толуилендиамина, циклоалифатических аминов.

Данные в частях на млн. относятся при этом к массе, т.е. 1000 частей на млн. соответствуют 0,1% масс. Указанные граничные значения для содержания тяжелых металлов, аммиака, циклоалифатических аминов и ТДА-осадка в м-ТДА, который подводится к испарителю, справедливы для момента ввода м-ТДА в испаритель. На
15 практике отобранные пробы должны быть по возможности быстро, т.е. по возможности в течение 60 минут, подготовлены для анализа.

В предпочтительном исполнении толуилендиамина, используемые в заявляемом способе, получают каталитическим гидрированием соответствующих
динитротолуолов. Гидрирование может происходить при совместном использовании
20 растворителей, таких как метанол, этанол или изопропанол, а также без сторонних растворителей такого типа. Гидрирование может быть проведено с помощью катализаторов, диспергированных в реакционной смеси, которые затем отделяются посредством седиментации или фильтрации и в некоторых случаях возвращаются в процесс. В качестве катализаторов могут быть использованы легированные или не
25 легированные никелевые катализаторы Ренея или также металлические катализаторы, которые содержат, например, иридий, кобальт, медь, палладий или платину. При технологическом гидрировании динитротолуола (ДНТ) в толуилендиамин (ТДА) в качестве продукта образуется сырая смесь ТДА, которая состоит, наряду с неизбежно сопутствующим продуктом водой, из нескольких органических соединений, которые
30 в основном составлены из 92-96% масс. м-ТДА-изомеров (2,4- и 2,6-ТДА), из менее чем 1% масс. п-ТДА-изомеров (2,5-ТДА), 3-5% масс. легкокипящих соединений и 0,2-2% масс. высококипящих соединений, при этом процентные нормы дополняются, соответственно, до 100% масс. Группа высококипящих соединений содержит также олигомеры, часто окрашенные виды, которые образуются за счет окислительного
35 связывания двух ТДА-изомеров и в общем случае обозначаются как ТДА-осадок. Определение понятия осадок в смысле изобретения дано выше.

Сырая смесь ТДА, полученная в гидрировании, очищается для дальнейшего использования. Процесс очистки проводится предпочтительно дистилляционно, при этом реакционная вода, а также легкокипящие соединения, такие как аммиак, гексагиро-
40 толуидин, гексагидро-толуилендиамин и, в некоторых случаях растворитель, частично или полностью удаляются. Указанное отделение воды, легкокипящих соединений и в некоторых случаях растворителя может проводиться одноступенчато или в несколько ступеней. Предпочтительно к этому проводится затем дистилляционное отделение одного или нескольких о-ТДА изомеров, при этом указанное дистилляционное отделение
45 о-ТДА может проводиться одноступенчато или в несколько ступеней. Предпочтительно после указанных стадий дистилляции происходит дальнейшее концентрирование м-ТДА таким образом, что высококипящие соединения отделяются из оставшегося м-ТДА и таким образом получается поток продукта м-ТДА, который в техническом

смысле свободен от осадка.

В предпочтительной форме исполнения после представленного выше значительного удаления воды, легкокипящих соединений и в некоторых случаях растворителя происходит обработка м-ТДА в смысле настоящего изобретения в технически чистый м-ТДА за счет отделения легкокипящих соединений, с одной стороны, и высококипящих соединений, с другой стороны, в колонне с перегородкой. Под технически чистым м-ТДА в смысле настоящего изобретения понимается м-ТДА, который при этом выполняет требования приемов а) и б) заявляемого процесса относительно чистоты. Очистка проводится особенно предпочтительно в колонне с перегородкой, в которой перегородка расположена в направлении длины колонны, с образованием верхней общей зоны колонны, в некоторых случаях находящейся нижней общей зоны колонны, зоны питания с укрепляющей частью и участком для отвода, а также зоной отбора с укрепляющей частью и участком для отвода, которая включает:

А) Подвод потока эдукта в зону подачи колонны с перегородкой

В) Отвод легкокипящих фракций через верхнюю часть колонны

С) Отвод ТДА через боковой отвод в зоне отбора колонны с перегородкой

Д) Отвод высококипящих фракций через нижнюю часть колонны.

Приток колонны с перегородкой содержит в основном (т.е. предпочтительно, по меньшей мере, 75% масс., особенно предпочтительно, по меньшей мере, 87% масс., в высшей степени предпочтительно, по меньшей мере, 93% масс.) м-ТДА и предпочтительно дополнительно содержит меньше чем 10% масс. о-ТДА, меньше чем 5% масс. высококипящих фракций, меньше чем 5% масс. легкокипящих фракций, а также меньше чем 5% масс. воды. Данные в % масс. относятся при этом, соответственно, к массе притока колонны с перегородкой. Предпочтительно разделение проводится при абсолютном давлении в верхней части между 50 и 2000 мбар, особенно предпочтительно между 60 и 500 мбар и в высшей степени предпочтительно между 70 и 200 мбар. Колонна имеет в выходной зоне блока для отбора предпочтительно, по меньшей мере, 5 теоретических разделительных тарелок. Для эффективности выходной зоны блока для отбора часть жидкости, вытекающей из укрепляющей части, должна быть подана в выходную зону. Количества выбирают при этом таким образом, что содержание высококипящих фракций в м-ТДА, отведенном из блока отбора, устанавливается меньше чем 0,1 в расчете на массу отведенного м-ТДА.

При этом в качестве вспомогательных средств для разделения используются все обычные встроенные элементы, такие как ситчатые тарелки, колпачки или вентили или упорядоченные или неупорядоченные насадки. При этом должна поддерживаться незначительная потеря давления за счет вспомогательных средств для разделения:

предпочтительно потеря давления составляет меньше чем 150 мбар и особенно предпочтительно меньше чем 100 мбар. Загрузки наполнителей и упорядоченные насадки имеют предпочтительно удельную поверхность от 100 до 500 и особенно

предпочтительно от 200 до 300 м²/м³. Температура куба определяется содержанием высококипящих соединений и потерей давления в колонне; предпочтительно условия работы колонны выбирают таким образом, чтобы температуры куба оказывались меньше чем 260°C и особенно предпочтительно меньше чем 240°C.

Другая предпочтительная форма исполнения получения в смысле представленного изобретения технически чистого м-ТДА включает очистку м-ТДА в системе из колонн, в которой связаны общая верхняя часть колонны с притоком колонны, отбором из колонны и в некоторых случаях с совместным кубом колонны. При этом пары из притока и отбора колонны ведутся в верхнюю часть колонны, в то время как отвод

жидкости из верхней части колонны разделяется на приток и отбор из колонны. Пары при необходимости имеющегося куба колонны ведутся в приток и отбор колонны, в то время как отводы жидкости из притока и отбора колонны ведутся при необходимости в имеющийся куб колонны.

- 5 Другая предпочтительная форма исполнения получения в смысле представленного изобретения технически чистого м-ТДА включает очистку м-ТДА в системе из колонн, в которой сырой ТДА сначала освобождается от легкокипящих соединений и о-ТДА и полученный таким образом кубовый продукт освобождается от высококипящих соединений в другой колонне. Колонна имеет в укрепляющей части предпочтительно, 10 по меньшей мере, 5 теоретических тарелок. Обратный поток в колонну следует при этом выбирать таким образом, чтобы в верхней части колонны содержание высококипящих фракций устанавливалось меньше чем 0,1% масс. в расчете на массу продукта в верхней части. Также выбор щадящих условий испарения может вести к образованию осадка в испарителе или в колонне, вследствие чего высвобождается аммиак. Так как при этой форме исполнения м-ТДА получается в виде продукта в 15 верхней части, условия, при которых происходит конденсация, следует выбирать таким образом, чтобы получался продукт предпочтительно меньше чем с 50 частей на млн. растворенного аммиака. Это достигается за счет достаточно высокой температуры конденсации, при которой только немного аммиака растворяется в продукте 20 конденсации. В виде альтернативы или в дополнение может быть, например, также подан инертный газ в эту стадию дистилляции, который действует как вытягивающее средство для аммиака и вызывает вывод аммиака через путь дегазации колонны.

- Приведенные в общих чертах очистки сырой смеси ТДА должны быть проведены таким образом, чтобы полученный и в техническом смысле чистый м-ТДА в сумме 25 содержал меньше чем 0,5% масс. ТДА-осадка, предпочтительно меньше чем 0,1% масс. ТДА-осадка и в сумме меньше чем 0,2% масс. примесей, предпочтительно меньше чем 0,1% масс. циклоалифатических аминов, меньше чем 50 частей на млн. аммиака и меньше чем 10 частей на млн. тяжелых металлов, соответственно, в расчете на массу м-ТДА. При проведении заявляемого процесса следует принимать во внимание также хранение 30 м-ТДА. При хранении в техническом смысле чистого м-ТДА или при контакте с воздухом может образовываться ТДА-осадок. Тем самым в техническом смысле чистый м-ТДА содержит обычно незначительные количества ТДА-осадка, т.е. содержание ТДА-осадка обычно больше чем 0% масс. и предпочтительно меньше чем 0,1% масс.

- Для целей газофазного фосгенирования мета-толуилендиамин, полученный путем 35 вышеназванной предпочтительной формы исполнения, испаряется, по меньшей мере, в одном испарителе, а также нагревается до температур от 200°C до 600°C, предпочтительно от 200°C до 500°C, особенно предпочтительно от 250°C до 450°C и в некоторых случаях разбавляется инертным газом, таким как N₂ (азот), He (гелий), Ar (аргон) или парами инертного растворителя, например, ароматическими 40 углеводородами, в некоторых случаях галогензамещенными, например такими, как хлорбензол или о-дихлорбензол, который подводится к реакционному пространству.

- При заявляемом способе поток, подведенный к испарителю, который был получен с помощью одной из вышеназванных предпочтительными форм исполнения, частично, т.е. предпочтительно, по меньшей мере, на 70% масс., особенно предпочтительно, по 45 меньшей мере, на 90% масс., в высшей степени предпочтительно, по меньшей мере, на 95% масс. в расчете на массу м-ТДА испаряется и, по меньшей мере, 0,1% масс., предпочтительно, по меньшей мере, 0,5% масс., особенно предпочтительно, по меньшей мере, 1,0% масс. в расчете на массу м-ТДА не испаряется. В этой не испаренной части

потока высококипящие фракции, внесенные с м-ТДА, а также образовавшиеся за счет нагревания м-ТДА примеси, которые благоприятствуют высвобождению аммиака, накапливаются. Не испаренное частичное количество непрерывно или порциями выгружается из испарителя и не подводится к газофазному реактору. Предпочтительно не испаренная часть потока, частично или полностью, снова ведется на вышеописанную дистиляционную обработку сырого ТДА. В другой также предпочтительной форме исполнения не испаренная часть потока может непрерывно или порциями быть выгружена из испарителя и обезврежена, предпочтительно термически. В другой, также предпочтительной форме исполнения не испаренная часть потока может непрерывно или порциями быть выгружена из испарителя и частично, предпочтительно от 10 до 90%, вместе с технически чистым м-ТДА снова подана прямо в испаритель.

В качестве испарителя для испарения аминов могут быть использованы в основном любые подходящие испарители. Предпочтительно могут быть использованы кожухотрубные теплообменники, пластинчатые теплообменники или пленочные испарители с нисходящим потоком, в некоторых случаях с перекачиваемой циркуляцией. Также могут быть использованы микротеплообменники или микроиспарители, как в международной заявке WO 2005/016512 A или в немецкой заявке на патент DE 102005036870 A1, поскольку они в смысле представленного изобретения используются только для частичного испарения потока м-ТДА, подведенного в испаритель.

В предпочтительной форме исполнения испарение мета-толуидина происходит в пленочном испарителе с нисходящим потоком с перекачкой, м-ТДА, испаренный в пленочном испарителе с нисходящим потоком при температурах выше его точки кипения, подводится в реактор с целью газофазного фосгенирования, в то время как не испаренная часть притока испарителя не подводится к реактору. Не испаренная часть притока испарителя отделяется от испаренного м-ТДА, при этом отделение может происходить в одну или несколько ступеней и путем простой конденсации, с помощью вариации соотношения потоков или в некоторых случаях с использованием каплеотделителей. Не испаренная часть притока испарителя собирается в сборнике с перекачкой пленочного испарителя с нисходящим потоком и оттуда может быть частично подведена назад в пленочный испаритель с нисходящим потоком и/или полностью или частично подана назад в систему дистиляции ТДА и/или частично выгружена и обезврежена. Поскольку не испаренная часть частично подводится назад к пленочному испарителю с нисходящим потоком и/или полностью или частично подается назад в систему дистиляции ТДА, проводится она предпочтительно непрерывно.

Поскольку не испаренная часть частично подводится назад к пленочному испарителю с нисходящим потоком и/или полностью или частично выгружается и обезвреживается, это может быть проведено непрерывно или ступенчато, предпочтительно непрерывно. Снижение количества жидкости V в м-ТДА-испарителе влияет предпочтительно на подавление образования аммиака и других примесей. В случае использования описанного здесь пленочного испарителя с нисходящим потоком с циркуляцией и сборником с перекачкой количество жидкости V включает количество жидкости в пленочном испарителе с нисходящим потоком, в циркуляции и в сборнике с перекачкой. Во всех формах исполнения соотношение между предварительно находящимся в кубе количеством жидкости V, соответственно выше данному определению, и потоком $\dot{M}$, переведенном в испарителе в газовую фазу, устанавливается таким образом, что оно принимает значения меньше 2 ч. Это гарантирует, что подведенный к испарителю поток в смысле настоящего изобретения технически чистого мета-толуиленамина

высвобождает внутри испарителя достаточно мало аммиака.

Кроме того, испарение и нагревание м-ТДА происходит предпочтительно в несколько ступеней, для того чтобы избежать не испаренных капель в парообразном потоке ТДА. В частности, предпочтительными являются многоступенчатые стадии испарения и
 5 нагревания, в которых между системами испарения и нагревания встроены каплеотделители и/или аппараты для испарения несут также функцию каплеотделителя. Подходящие каплеотделители описаны, например, в "Droplet Separation", A. Bürkholz, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim - New York - Basel - Cambridge, 1989. Особенно
 10 предпочтительными являются каплеотделители, которые вызывают незначительную потерю давления. В высшей степени предпочтительно испаренный амин доводится до желаемой температуры использования, по меньшей мере, через один близко расположенный нагреватель, который функционирует также как каплеотделитель. В частности, указанный близко расположенный нагреватель предпочтительно имеет сток жидкости, для того чтобы гарантировать постоянное опустошение сепаратора.

15 После выхода из нагревателя, последнего в направлении потока, парообразный амин, предварительно нагретый до его заданной температуры со средним временем выдерживания предпочтительно от 0,01 до 60 с, в высшей степени предпочтительно от 0,01 до 30 с, в частности предпочтительно от 0,01 до 15 с, подводится к реактору или
 20 смесительному устройству для реакции, при этом посредством технических приемов, например достаточного изолирования для устранения потерь при передаче, имеет место опасность повторного каплеобразования. За счет получения парообразного потока исходного амина, в основном свободного от капель, перед входом в реактор явно повышается время прохождения реактора. Под парообразным потоком исходного амина, в основном свободным от капель, понимается, что парообразные амины по
 25 существу не содержат капель не испаренных аминов, т.е., что максимально 0,5% масс. амина, особенно предпочтительно максимально 0,05% масс. амина в расчете на общую массу амина, находится в форме не испаренных капель, и оставшаяся часть амина находится в виде пара. В высшей степени предпочтительно парообразные амины не содержат капель не испаренных аминов. Присутствующие в некоторых случаях капли
 30 не испаренного амина, другими словами, в парообразном потоке амина, в смысле представленного изобретения не следует относить к не испаренной доле амина согласно отличительной черте d) заявляемого способа. Независимо от увлекаемых в некоторых случаях капель амина в парообразном потоке амина, в заявляемом способе доля метатолуилендиамин, по меньшей мере, 0,1% масс. в расчете на массу метатолуилендиамин
 35 не испаряется и, согласно отличительной черте e) заявляемого способа, не подводится в реактор.

Отделенные количества жидкости, при необходимости вместе с не испаренным ТДА выводят из испарителя.

Испарители и/или нагреватели м-ТДА, а также проводящие трубы для получения
 40 парообразного потока м-ТДА для газофазного реактора могут быть изготовлены из любых металлических материалов, например стали, нержавеющей стали, титана, хастеллоя, инконеля или других металлических сплавов. Предпочтительно используются металлические материалы с небольшой долей никеля.

Часть потока, испаренного м-ТДА, в некоторых случаях разбавленного инертным газом или парами инертного растворителя, нагревается до температур от 200°C до
 45 600°C, и с потоком фосгена, который в некоторых случаях разбавлен инертным газом или парами инертного растворителя, отдельно от потока амина также был нагрет до температур от 200°C до 600°C, непрерывно подается в трубчатый реактор с остающимся

неизменным или изменяющимся поперечным сечением при сохранении турбулентного потока в течение среднего времени пребывания от 0,5 до 15 секунд. Газовая смесь, покидающая реакционное пространство, проводится, по меньшей мере, через один инертный растворитель и/или, по меньшей мере, через одну смесь из инертного

5 растворителя и диизоцианата, при этом растворитель или смесь держатся при температуре выше температуры разложения хлорангидрида карбаминовой кислоты, соответствующего диамину. Диизоцианат, растворяющийся при этом в инертном растворителе, подвергается дистилляционной обработке.

В другом предпочтительном варианте изобретения неиспаренная часть потока,

10 которая полностью или частично выгружается и обезвреживается или полностью или частично выгружается и подается в систему дистилляции ТДА, после выгрузки или перед обезвреживанием или подводом в последовательность дистилляции ТДА охлаждается, а именно до температуры ниже температуры кипения ТДА в испарителе, предпочтительно до температур ниже 260°C, особенно предпочтительно до температур

15 ниже 200°C. При этом температура не достигает все-таки 100°C, особенно предпочтительно не достигает 130°C. Охлаждение может происходить во всех обычных теплообменниках, например таких, как трубчатые теплообменники или пластинчатые теплообменники. В качестве охлаждающего средства может быть использована вода, конденсат, вторичный циркулирующий поток охлаждающего средства, воздух или

20 также другие подлежащие нагреванию потоки в установке. В частности, предпочтительно охлаждение происходит по отношению к другим подлежащим нагреванию потокам, особенно предпочтительно по отношению к ТДА.

Другая форма исполнения получения м-ТДА, которая в смысле представленного изобретения отличается незначительным выделением аммиака при испарении, включает

25 термическую обработку м-ТДА, освобожденного от легкокипящих фракций и о-ТДА, но который может содержать еще высококипящие соединения, при высоких температурах в течение более длительного времени выдерживания. Предпочтительно эти температуры составляют от 100 до 350°C, особенно предпочтительно от 130 до 330°C и в высшей степени предпочтительно от 200 до 320°C, в то время как время

30 выдерживания при этих температурах больше чем 15 минут, особенно предпочтительно от 20 минут до 10 дней, в высшей степени предпочтительно от 30 минут до 4 часов. Это является предпочтительным, поскольку реакции, приводящие к образованию аммиака, протекают при этом в значимом объеме и образующийся при этом аммиак может быть отделен. м-ТДА, полученный после отделения аммиака, будет иметь при последующем

35 испарении незначительную склонность к отщеплению аммиака.

Изобретение относится тем самым также к способу получения мета-толуилендиизоцианата посредством взаимодействия мета-толуилендиамина с фосгеном в газовой фазе, при котором мета-толуилендиамин и фосген, отделенные друг от друга, в газообразной форме подводятся к реактору, при этом газообразный мета-

40 толуилендиамин образуется за счет испарения, по меньшей мере, в одном испарителе, отличающемся тем, что жидкий мета-толуилендиамин, подведенный к испарителю

а) в сумме содержит меньше чем 0,2% масс. в расчете на массу мета-толуилендиамина, аммиака и циклоалифатических аминов, и

б) содержит меньше чем 20 частей на млн. тяжелых металлов, и

45 в) мета-толуилендиамин, подведенный к испарителю, перед этим по меньшей мере при 100°C по меньшей мере 15 минут обрабатывается термически и образовавшийся при этом аммиак отделяется.

Эта форма исполнения заявляемого способа с вышеописанными вариантами

подразумевает, что мета-толуилендиамин, подведенный к испарителю, имеет специфическую чистоту в отношении аммиака, циклоалифатических аминов и тяжелых металлов. Чистота одного м-ТДА все-таки недостаточна и должна быть поэтому скомбинирована, по меньшей мере, с одним другим приемом. В представленном здесь варианте - это термообработка мета-толуилендиамина перед испарением. Во время термообработки может быть установлено содержание осадка больше чем 0,5% масс. После термообработки точное установление соотношения между количеством жидкости V [кг], находящимся в испарителе, и газовым потоком $\dot{M}$ [кг/ч], покидающим испаритель, на значении менее 2 ч не является больше необходимым.

Примеры

Состав изомерных смесей TDA и содержание в них циклоалифатических аминов определяют обычно с помощью газохроматографических методов, которые экспериментально легко доступны. Например, пригодным для этого является метод Виллебордсе и др. (Willeboordse, F; Quick, Q; Bishop, E.T. "Direct gas chromatographic analysis of isomeric diaminotoluenes" Analytical Chemistry 1968, 49 (10), 1455-1458).

Содержание ТДА-осадка определяют обычно ректификацией остатка, при этом массовую долю ТДА-осадка в пробе определяют с помощью взвешивания перед и после того, как ТДА-изомеры, циклоалифатические амины и в некоторых случаях легкокипящие соединения отгонят.

Содержание тяжелых металлов может быть определено посредством известных методов с помощью атомно-адсорбционной спектроскопии.

Содержание физически растворенного аммиака определяют из жидкой м-ТДА-пробы, как она может быть получена из притока испарителя, соответственно посредством полной конденсации части газового потока, выходящего из испарителя. Пробу продувают в автоклаве из нержавеющей стали при 140°C в течение 1 часа потоком азота и таким образом из м-TDA выводится физически растворенный аммиак. Поток азота вне автоклава освобождают от увлеченного ТДА и аммиак нейтрализуют в промывной склянке для газов в избытке разбавленной серной кислоты. Обратным титрованием содержания серной кислоты 0,1 N натровой щелочью определяют потребление серной кислоты и тем самым количество физически растворенного аммиака.

Пример 1 (сравнительный)

Использование м-ТДА, к которому была добавлена соль никеля.

Для того, чтобы показать влияние тяжелых металлов на высвобождение аммиака в примере 1 использовали 1 603 г м-ТДА, как он получается в готовом виде посредством ТДА-процесса без отделения осадка, и дополнительно добавляли 0,12 г никеля (Ni) в форме соли никеля (II), так что концентрация ионов никеля составляла 200 частей на млн. Этот м-ТДА показывал содержание осадка 1,13% масс., в то время как содержание циклоалифатических аминов составляло 0,12% масс. и содержание физически растворенного аммиака 25 частей на млн. Указанный м-TDA, к которому добавлены ионы никеля, подвергался в течение 5 часов воздействию температуры 320°C и в течение этого времени он показывал чрезвычайно сильное выделение аммиака - 8155 мг/ кг м-TDA.

Пример 2 (сравнительный)

Образование осадка во время термообработки в техническом смысле чистого м-ТДА.

В примере 2 использовали 599 г м-ТДА, который предварительно перегоняли и таким образом освобождали от тяжелых металлов, ТДА-осадка и циклоалифатических аминов. Проба в техническом смысле была свободна от тяжелых металлов (<10 частей на млн.),

свободна от осадка (<0,05% масс. ТДА-осадка) и содержание циклоалифатических аминов могло быть снижено до 0,02% масс. Содержание физически растворенного аммиака составляло 31 часть на млн. Эту пробу подвергали воздействию температуры 320°C в течение 5 часов и она показывала в течение этого времени выделение аммиака, которое превышало выделение физически растворенного аммиака, 89 мг/кг м-ТДА. После термообработки вновь определяли содержание осадка и получали повышение до 1,01% масс.

Пример 3 (сравнительный)

Поток, состоящий из 3140 кг/ч смеси, содержащей 1,2% масс. ТДА-осадка, 50 частей на млн. аммиака (NH_3), 500 частей на млн. циклоалифатических аминов и 3 частей на млн. тяжелых металлов, остальное в основном м-ТДА, подвели к испарителю, в котором испаряли 2400 кг/ч смеси и направляли на газофазное фосгенирование. 739 кг/ч, таким образом 23,5% масс. входящего потока, выгружали и направляли на другое использование. Испаритель выполнен как пленочный испаритель с нисходящим потоком, со сборником с насосом и циркуляционным насосом и работал в режиме при 320°C и 1,2 бар. Сборник с насосом соответствует кубу испарителя. Рабочий объем в сборнике с насосом составляет $1,2 \text{ м}^3$, что соответствует количеству жидкости, находящейся в испарителе, около 1020 кг. Соотношение количества жидкости, находящегося в кубе испарителя, к испаренному потоку составляет 0,4 ч. Содержание аммиака в потоке для газофазного фосгенирования составляет примерно 90 частей на млн., наблюдается быстрое засорение.

Пример 4 (сравнительный)

Поток, состоящий из 2402 кг смеси, в техническом смысле свободной от осадка и тяжелых металлов, содержащей 1000 частей на млн. циклоалифатических аминов, 12 частей на млн. аммиака, остальное в основном м-ТДА, подвели к установке из примера 3. Примерно 2400 кг испаряли, примерно 2 кг/ч, таким образом 0,08% масс. входящего потока, выгружали и направляли на другое использование. Рабочий объем в сборнике с насосом составляет $1,2 \text{ м}^3$, что соответствует количеству жидкости, находящегося в испарителе, около 1020 кг. Соотношение количества жидкости, находящейся в кубе испарителя, к испаренному потоку составляет 0,4 ч. Содержание аммиака в потоке для газофазного фосгенирования составляет примерно 76 частей на млн., наблюдается значительное засорение.

Пример 5 (сравнительный)

Поток, состоящий из 2459 кг/ч смеси, в техническом смысле свободной от осадка и тяжелых металлов, содержащей 1000 частей на млн. циклоалифатических аминов, 12 частей на млн. аммиака, остальное в основном м-ТДА, подвели к установке из примера 3. Примерно 2400 кг/ч испаряли, примерно 50 кг/ч, таким образом 2,0% масс. входящего потока выгружали и направляли на другое использование. Рабочий объем в сборнике с насосом составляет 6 м^3 , что соответствует количеству жидкости, находящегося в испарителе, около 5100 кг. Соотношение количества жидкости, находящейся в кубе испарителя, к испаренному потоку составляет 2,1 ч. Содержание аммиака в потоке для газофазного фосгенирования составляет примерно 137 частей на млн., наблюдается быстрое засорение.

Пример 6 (согласно изобретению)

Поток, состоящий из 2422 кг/ч смеси, в техническом смысле свободной от осадка и тяжелых металлов, содержащей 200 частей на млн. циклоалифатических аминов, 14 частей на млн. аммиака и 0,1% масс. осадка, остальное в основном м-ТДА, подвели

к установке из примера 3. Примерно 2400 кг/ч испаряли, примерно 24 кг/ч, таким образом 1,0% масс. входящего потока, выгружали и направляли на другое использование. Рабочий объем в сборнике с насосом составляет 1,2 м³. Соотношение количества жидкости, находящейся в кубе испарителя, к испаренному потоку составляет 0,4 ч. Содержание аммиака в потоке для газофазного фосгенирования составляет примерно 30 частей на млн., в сравнении с примерами 3-5 наблюдается более низкое засорение и повышенный ресурс работы.

Формула изобретения

1. Способ получения м-толуилنديизоцианата посредством реакции мета-толуилنديамина с фосгеном в газовой фазе, при котором мета-толуилنديамин и фосген, отдельно друг от друга, в газообразной форме подводятся в реактор, при этом газообразный мета-толуилنديамин образуется посредством испарения, по меньшей мере, в одном испарителе, отличающийся тем, что

а) жидкий мета-толуилنديамин, подведенный в испаритель, содержит меньше чем 0,5 мас.% в расчете на массу мета-толуилنديамина, осадка мета-толуилنديамина и в сумме меньше чем 0,2 мас.% в расчете на массу мета-толуилنديамина, аммиака и циклоалифатических аминов, и

б) жидкий мета-толуилنديамин, подведенный в испаритель, содержит меньше чем 20 частей на млн. в расчете на массу мета-толуилنديамина, тяжелых металлов, и

с) соотношение между количеством жидкости V [кг], находящимся в испарителе, и газовым потоком $\dot{M}$ [кг/ч], покидающим испаритель, принимает значение меньше 2 ч, и

д) мета-толуилنديамин, подведенный в испаритель, частично испаряется, при этом доля мета-толуилنديамина, по меньшей мере, 0,1 мас.% в расчете на массу мета-толуилنديамина не испаряется, и

е) неиспаренная доля мета-толуилنديамина не подводится в реактор.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что мета-толуилنديамин, подведенный, по меньшей мере, в один в испаритель, содержит

а1) меньше чем 50 частей на млн. в расчете на массу мета-толуилنديамина, аммиака, а также

а2) меньше чем 0,1 мас.% в расчете на массу мета-толуилنديамина, циклоалифатических аминов.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что на стадии d) неиспаренная часть мета-толуилنديамина выгружается из испарителя через выходное отверстие и затем частично снова подводится в испаритель через входное отверстие.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что на стадии d) неиспаренная часть мета-толуилنديамина выгружается из испарителя через выходное отверстие и затем, по меньшей мере, частично вводится в дистилляцию сырого толуилنديамина, который получается из гидрирования динитротолуола.