

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380106804. X

[51] Int. Cl.

*C07C 263/10 (2006.01)*

*B01D 53/70 (2006.01)*

*C01B 7/07 (2006.01)*

[43] 公开日 2006年2月1日

[11] 公开号 CN 1729169A

[22] 申请日 2003.12.13

[21] 申请号 200380106804. X

[30] 优先权

[32] 2002.12.19 [33] DE [31] 10260084.8

[86] 国际申请 PCT/EP2003/014188 2003.12.13

[87] 国际公布 WO2004/056758 德 2004.7.8

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.20

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 M·佐恩 E·施特勒费尔

F·内韦扬斯 U·彭策尔

H-J·帕拉施 P·范登阿比尔

F·德贝特 J·D·雅各布斯

W·马肯罗特

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

氯化氢和光气混合物的分离

[57] 摘要

本发明涉及一种用于部分或完全分离包含氯化氢和光气、可能的溶剂、低沸物和一般在通过胺与光气反应制备异氰酸酯的过程获得的惰性物的混合物的方法，其中包括首先进行光气的部分或完全冷凝，然后在塔内进行蒸馏或气提步骤以将从底部产物光气中除去氯化氢并随后通过用加工溶剂将光气吸收于该加工溶剂对顶部产物氯化氢进行洗涤。为了除去溶剂残余物，可随后通过在例如活性炭上吸收或通过其它合适方法进行后提纯。

1. 一种用于部分或完全分离包含氯化氢和光气、可能的溶剂、可能的低沸物和如一般在通过胺与光气反应制备异氰酸酯的过程获得的惰性物的混合物的方法，其中包括首先进行光气的部分或完全冷凝，然后在塔内进行蒸馏或气提步骤以将氯化氢从底部产物光气中除去并随后通过用加工溶剂对顶部产物氯化氢进行洗涤将光气吸收于该加工溶剂中。

2. 权利要求1的方法，其中光气的部分或完全冷凝在 $-40^{\circ}\text{C}$ 到 $40^{\circ}\text{C}$ 和压力1-35巴、优选3-16巴下进行。

3. 权利要求1或2的方法，其中将氯化氢从光气中除去的蒸馏在底部温度 $5-150^{\circ}\text{C}$ 、优选 $5-50^{\circ}\text{C}$ ，顶部压力1-35巴、优选1.5-4.0巴和顶部温度 $-20^{\circ}\text{C}$ 到 $30^{\circ}\text{C}$ 、优选 $-10^{\circ}\text{C}$ 到 $0^{\circ}\text{C}$ 下进行。

4. 权利要求1-3中任意一项的方法，其中通过用惰性气体如氮气、加工溶剂蒸气、光气或其它气态或可蒸发物质气提将氯化氢从光气中除去。

5. 权利要求1-4中任意一项的方法，其中所述吸收或洗涤使用加工溶剂进行。

6. 权利要求1-5中任意一项的方法，其中吸收器顶部的温度为 $-40^{\circ}\text{C}$ 到 $10^{\circ}\text{C}$ ，优选 $-15^{\circ}\text{C}$ 到 $0^{\circ}\text{C}$ ，底部的温度为 $-10^{\circ}\text{C}$ 到 $30^{\circ}\text{C}$ ，优选 $0-10^{\circ}\text{C}$ ，并且顶部压力为1-35巴，优选1.5-4.0巴。

7. 权利要求1-6中任意一项的方法，其中用于吸收的吸收介质物流已经预先用氯化氢饱和并且，如果需要的话，冷凝热已经被除去。

8. 权利要求1-7中任意一项的方法，其中在吸收介质中氯化氢和光气的冷凝热通过在吸收器内的中间冷却除去。

9. 权利要求1-8中任意一项的方法，其中通过吸附、优选在活性炭上吸附进行后提纯。

10. 权利要求1-9中任意一项的方法，其中洗涤使用氯苯进行。

11. 权利要求1-10中任意一项的方法，其中在蒸馏塔底部获得的光气

或光气溶液被再循环到异氰酸酯合成的反应段。

12. 权利要求 1-11 中任意一项的方法，其中在蒸馏塔底部获得的光气或光气溶液用作蒸馏或反应塔中的回流或用作吸收器或洗涤器的洗涤溶液。

13. 权利要求 1-12 中任意一项的方法，其中在吸收器底部获得的光气溶液被再循环到异氰酸酯合成的反应段。

14. 权利要求 1-13 中任意一项的方法，其中在吸收器或洗涤塔底部获得的光气溶液用作蒸馏或反应塔回流或用作吸收器或洗涤器的洗涤溶液。

15. 权利要求 1-14 中任意一项的方法，其中所获得的氯化氢随后被压缩。

16. 权利要求 1-15 中任意一项的方法，其中所获得的氯化氢随后用于制备二氯乙烯（或氯乙烯）或用于迪肯制氯法。

## 氯化氢和光气混合物的分离

本发明涉及一种用于部分和完全分离下述气态和完全或部分冷凝混合物的方法：氯化氢（HCl），光气（COCl<sub>2</sub>）和可能的情性气体和/或低沸物如氮，来自光气合成的副产物，例如一氧化碳、氯、甲烷、四氯化碳（CCl<sub>4</sub>）、氯仿（CHCl<sub>3</sub>）和其它低温沸腾组分以及有意或无意存在的溶剂，例如氯化（优选芳族）烃，例如二氯苯、氯苯、三氯苯，芳族或脂族烃如甲苯、二甲苯、苯、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、环己烷、联苯，酮如2-丁酮、甲基异丁基酮，酯如间苯二酸二乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯，腈如乙腈或环丁砜，所述混合物一般在脂族或芳族胺与光气反应形成相应异氰酸酯的过程中获得。

类似的光气和氯化氢的混合物还例如在制备氯化有机化合物如酰基氯或氯甲酸酯中获得。

世界范围内都通过相应的胺与光气反应工业化制备芳族异氰酸酯如TDI（甲苯二异氰酸酯）和MDI（亚甲基二（苯基异氰酸酯））或PMDI（聚亚甲基-聚亚苯基-多异氰酸酯）和脂族异氰酸酯，例如HDI（六亚甲基二（苯基异氰酸酯））和IPDI（异氰尔酮二异氰酸酯）。在这些合成中，氯化氢通常以气态形式作为副产物在过程中释放。另外，在所述反应中一般使用过量程度不同的大量光气，这样尽管生产异氰酸酯的化学品收率较高，所用的光气没有完全与胺反应。通常至少部分过量光气以气态形式与释放的氯化氢一起向上，并且部分或全部与氯化氢一起从反应混合物中分离。根据分离方法，程度不同的大量溶剂可被分离或被氯化氢和光气混合物夹带。情性气体和低沸点馏分如氮气也可以存在于氯化氢和光气的混合物中，其中所述情性气体和低沸点馏分可能由于所述方法本身的特性已经从光气合成中带出或已经故意添加或引入。但是，这些还可以在之前或之

后从氯化氢和光气混合物中分离。为了经济地操作异氰酸酯合成，绝对有必要分离氯化氢和光气混合物，将过量光气再循环到异氰酸酯合成或其它用途中，并将分离出的氯化氢通入其它用途或作废弃处理。所述氯化氢的其它用途可以是，例如氧氯化以制备氯乙烯，迪肯制氯法以回收可再用于合成光气或制备盐酸水溶液的氯。在所述异氰酸酯合成中获得的氯化氢必须满足特定的纯度要求，特别是在用于氧氯化法和迪肯制氯法的情况下，因此光气和氯化氢的分离必须使用能够满足下述要求的工艺方法：氯化氢在分离和后处理后包含少量副产物，特别是氯化溶剂如二氯苯或氯苯。这些氯化的芳族化合物一般在氧氯化法中使催化剂失活。而且，它们，如光气一样，干扰用于食品工业或其它应用的盐酸水溶液的生产。另外，氯化氢中的残余量光气将引起并非微不足道的潜在危险和健康风险。

通过有机伯胺与光气反应连续制备有机异氰酸酯已经得到多次描述并且已经在工业规模上实施。所述方法已经在，例如，*Kunststoffhandbuch*, 第7卷(Polyurethane), 第三次修订版, Carl Hanser Verlag, Munich-Vienna, 第76页及以下各页(1993)描述。在所述方法的普通实施方式中，所形成的光气和氯化氢的混合物一般通过部分或完全冷凝光气，通过蒸馏或通过惰性溶剂中吸收光气进行分离。

一般而言，光气首先部分从光气和氯化氢混合物中冷凝。因此，所述分离一般或者在高压，优选10-50巴，或者在非常低的温度，优选约-30℃下进行。在高压下，光气可容易且廉价地冷凝出，例如通过使用冷却水。这样在经济上是有利的，但是高压会造成在泄漏情况下重大安全风险，正如DE 3212510中所述。分离光气和氯化氢的低温一般与低压相关联，但是产生所述低温必须消耗相当可观的能量。此外，按照亨利定律，氯化氢在光气中的溶解度非常高，因此再循环的光气中包含较大量的氯化氢。这样可能导致在胺的光气化作用中形成胺的盐酸化物。胺的盐酸化物的光气化需要较长的停留时间和较高过量的光气，因此意味着较高的光气滞留量。

分离所述混合物的一种可能的方法是蒸馏。US 3544611 描述了一种在 10-50 巴的压力范围内制备有机异氰酸酯的方法。令人惊奇地发现，在较高压力，至少 10 个大气压(表压)下进行所述反应导致异氰酸酯收率提高。而且，较高的压力有助于分离光气和氯化氢。制备异氰酸酯的第一反应步骤，即胺与光气反应形成中间体氨基甲酰氯，在混合回路中进行。第二反应步骤，即分解氨基甲酰氯生成异氰酸酯，于安装在混合回路下游的反应塔内进行，在该塔的顶部提供光气和氯化氢的混合物。光气通过两个阶段从该混合物中冷凝，其中用于部分冷凝的第一冷凝器通过冷却水操作，而用于基本完全冷凝的第二冷凝器使用盐水在非常低的温度下操作。冷凝的光气再返回到所述塔的顶部。然后光气再从位于该塔浓缩段的液体出口取出并且再返回到混合回路的反应中。

从所述反应塔底部取出的反应混合物中的残余光气的分离在其它塔内进行。在所述反应塔中，光气在顶部取出，使用冷却水和盐水按照与第一塔相似的方式以两阶段冷凝并返回到混合回路用于反应。由于所述反应在反应塔内完成，在第二塔顶取出的光气仅包含在残余光气分离塔入口处溶于反应混合物的氯化氢。

此方法的缺点在于仅部分光气可以从氯化氢中冷凝出来以使光气损耗最小。通过没有精馏的冷凝达到完全分离是不可能的，所以大量的光气被损耗并且，此外，产生的氯化氢受到光气的强烈夹带。在反应塔侧出口取出的光气和在残余光气分离塔顶部取出的光气都含有氯化氢。根据亨利定律，各种情况下的浓度由压力、温度和气相与液相的组成确定。另一个缺点是在泄漏情况下引起重大潜在危险的高压。

US 3544611 描述了另一种分离光气和氯化氢的方法，该方法在 15 巴-50 巴或更高压下进行，包括冷凝并排放液体氯化氢。来自异氰酸酯合成反应器的蒸气被送入小型侧塔，液体氯化氢在该塔的顶部取出。按照与上述工艺方案相同的方式，形成异氰酸酯的反应在混合回路和下游反应塔内进行。同样按照相似的方式，主要部分的光气在反应塔顶部的分凝器冷凝

并返回到该塔。从分凝器取出的光气和氯化氢混合物被送入上述在与反应塔相同的压力下运行的侧塔。氯化氢在处于该侧塔顶部的冷凝器中冷凝并且部分作为回流返回该塔，而其它部分以液体形式取出用于其它用途。该塔具有纯浓缩段但是没有气提段和底部循环蒸发器，因此仅用来提纯氯化氢。从该塔顶部取出的光气的纯化通过再循环到所述反应塔的顶部进行。液体光气按照与上述第一该工艺方案类似的方式从所述反应塔的液体出口取出并通入混合回路中的胺-光气反应。同样按照与上述第一工艺方案类似的方式，残余光气在反应塔之后的残余光气分离塔的顶部取出，以两阶段冷凝并再循环到胺-光气反应中用于反应的混合回路。

此方法一个缺点是用于分离和纯化侧塔中的氯化氢的第二塔在与反应塔相同的压力水平下进行，其中在所述反应塔中进行生产异氰酸酯的反应。这样导致反应段与处理段不合理地偶联。在高于或低于反应的压力下进行光气和氯化氢的分离可能更有利。由此，在 US 3544611 中对分离光气和氯化氢有利的高压还意味着在异氰酸酯合成中的高温，而高温导致副反应并显著降低异氰酸酯的收率。而且，所述反应塔通过在其浓缩段除去残余氯化氢用于纯化光气。这同样是不合理的偶联。而且，在所述反应塔液体出口取出并准备用于胺-光气反应的光气逐渐被氯化氢饱和。依照气/液平衡，在液相即光气中建立了与该点压力和温度相适应的氯化氢浓度。由于所述反应塔内的压力和温度由所述反应确定，不可能建立例如在其下氯化氢在光气中的浓度与反应无关显著较低的更有利的条件。

第二种工艺方案的具体缺点是，尽管高压，氯化氢的冷凝在非常低的温度下以高能量消耗进行。在泄漏的情况下，高压引起高潜在危险。氯化氢以液体获得的事实在能量方面也是不利的。通常，在异氰酸酯生产中获得的氯化氢进一步以气态形式加工，例如在氧氯化中生产氯乙烯，所以所述氯化氢必须以进一步的能量消耗再气化。

GB827376 描述了一种通过游离形式的胺或可容易分解为游离胺的盐与光气溶液在高于  $3 \times 10^5 \text{Pa}$  压力下反应制备芳族异氰酸酯的连续方法，其

中反应物伴随混合同时引入垂直管式反应器的下部，在该反应器中产物快速上升到顶部。所述液相在容器中收集，由该容器取出以分离隔离异氰酸酯。该容器可以是一个在相同压力下操作的相分离设备，通过溢流管与液体出口连接并在液体出口具有节流阀。在该容器中分离的液体被送入在大气压力或超大气压压力和升高的温度下操作的塔内，在其中残余光气和氯化氢在塔顶以气体形式分离。过量的光气从由该容器分离的光气和氯化氢混合物中冷凝，并且使已经按照该方法分离的氯化氢降压并排放。反应物通过联合泵或两个独立泵送入所述管式反应器或在 Venturi 混合喷嘴中混合并由其引入所述管式反应器。该管式反应器内的温度据说为 80-200℃，压力高于  $3 \times 10^5 \text{Pa}$ ，最高为所述反应混合物的蒸气压力且优选  $15-20 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

一个缺点是氯化氢的纯度非常低，因为在优选压力  $15-20 \times 10^5 \text{Pa}$  下的单阶段冷凝中相当数量的光气保留在氯化氢中，并且这些在氯化氢用于氧氯化物的进一步应用中，例如用于生产盐酸水溶液的迪肯制氯法，是非常麻烦的。另一个缺点是冷凝出的光气中氯化氢含量高，该冷凝光气不经进一步提纯再循环到所述反应。

US 3381025 描述了一种用于制备亚甲基二(苯基 4-异氰酸酯)(MDI)、甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)，聚亚甲基-聚亚苯基-聚异氰酸酯(聚合MDI)。其中利用蒸发冷却的原理，即溶剂、光气和氯化氢混合物在反应温度下蒸发。该方法的优点在于光气的分压通过溶剂的存在而降低并且光气因此更容易冷凝。光气与用作溶剂的氯苯通过冷却所述气体混合物达到一起冷凝。光气/溶剂混合物被再循环到所述反应，并且氯化氢与残余量光气一起在吸收器中除去。获得光气浓度 22 重量%的光气在氯苯中的混合物。该方法的缺点是光气/溶剂混合物通过冷却到  $-30^\circ\text{C}$  的非常低温度下冷凝。而且，在含有 3.4mol%光气的氯化氢排出物中光气的高损耗在经济上是不利的并且引起安全问题。对于多数应用如氧氯化、迪肯制氯法或盐酸的制备，不可能使用这种氯化氢物流。其它的缺点是所获得的光气/溶剂混

合物中氯化氢含量高，原因在于在低温下氯化氢在该混合物中的溶解度特别高。

在 US 3381025 中，有机伯胺形成相应的异氰酸酯的光气化作用以两阶段进行，其中第一阶段温度 $<60^{\circ}\text{C}$ ，第二阶段温度从 $100-190^{\circ}\text{C}$ 。所得的惰性溶剂、过量光气和氯化氢混合物从第二阶段取出，并且通过将该混合物冷却到 $-20^{\circ}\text{C}$ 将氯化氢从中分离。将所得到的光气和溶剂的冷混合物再循环到第一反应阶段。这里的缺点是混合物必须深度冷却，因此导致对制冷设备的高能量成本和资金成本。当所述混合物必须再加热到反应温度时，这种冷却是特别不利的。其它的缺点是获得的光气/溶剂混合物中氯化氢含量高。

WO99/11597 描述了在安装于用于制备氯甲酸酯的反应器下游的塔内在超大气压压力下分离氯化氢和光气的方法。其中所述反应器在 2-60 巴，优选 6-40 巴压力下操作。对于分离光气和氯化氢，高压被认为是有利的，因为那样冷凝器不必在低温下操作。

另一个分离光气和氯化氢的可能方法是洗涤。SU 1811161 描述了一种通过胺与光气反应制备异氰酸酯的方法。对于与胺的反应，光气在作为溶剂的氯苯中的溶液优选通过将气态光气吸收于氯苯中制备。优点是节约了能源成本，因为仅需要一次冷凝并且不需要进一步气化。胺和光气在一个反应器内反应。在相分离器内，分离气相和包含异氰酸酯、氯苯和光气的液相。从相分离器取出的气相包含氯化氢、光气和氯苯并部分冷凝和通入吸收器。将所述液相送入气提塔，在该塔中，氯化氢和光气在顶部分离、部分冷凝并同样通入吸收器。来自气提塔不能冷凝的气体被通入光气合成。在吸收器中，将光气吸收于已经从异氰酸酯/氯苯混合物中蒸出的氯苯中。所述光气/氯苯物流包含约 70 重量%的光气并且与来自光气合成并随后在氯苯中吸收的光气/氯苯物流合并，并且该合并物流用作用于胺-光气反应的光气溶液。将从所述吸收器顶部通过的氯化氢物流输送到进一步处理工序，因为它仍然包含约 4 重量%的光气。

该文件对吸收器或反应器的操作温度和压力没有作任何说明。SU 1811161 描述的方法的缺点在于得到的其中包含约 4 重量%光气的气态氯化氢和包含较大量氯化氢的液体光气/氯苯溶液纯度都低,原因在于用于洗涤的氯苯温度低。由于光气浓度高,所述氯化氢物流不能用于普通目的,例如氯化、迪肯制氯法或盐酸的生产。氯化氢与胺在光气化作用中反应形成转化为异氰酸酯的盐酸化物需要相当长停留时间、高光气过量 and 高温是普遍公知且已经公开的,尤其在 I.I. Konstantinov, A.I. Kormucheshkina, Zhurnal Prikladnoi Khimii, 49(3), 第 596-599 页, 1976, 和 DE3212510、US3574695 或 DE3323882 中。另外,观察到副产物形成提高。对于所述反应,光气溶液用氯化氢饱和导致较大的设备、较高的光气滞留量、较高的能源消耗和降低的收率。

EP 0570799 描述了一种方法,其中生产异氰酸酯的胺与光气的反应在气相进行。所形成的氯化氢/光气混合物通过冷凝、光气在惰性溶剂例如氯苯和二氯苯中的吸收、保持在 $-10^{\circ}\text{C}$ 到 $8^{\circ}\text{C}$ 、或通过在活性碳吸收并水解分离。

US 3226410 描述了一种用于制备芳族异氰酸酯的连续方法,该方法通过在雷诺数大于 2100、优选 5000-2000000 和温度  $60-90^{\circ}\text{C}$ 、优选  $80-85^{\circ}\text{C}$  下在管式反应器内将芳族胺物流混入光气物流进行。光气量为每摩尔胺至少 1mol, 优选 6-12mol。所述反应溶液然后,如果必要的话在预热后,转移到第二反应器,该反应器配置为容器或塔并且处于  $110-135^{\circ}\text{C}$ , 优选  $110-120^{\circ}\text{C}$ 。胺浓度为 2-25 重量%, 优选 5-10 重量%, 并且光气浓度为 10-100 重量%, 优选 10-60 重量%。光气物流送入管式反应器的压力为 50-170psig。包含异氰酸酯、溶剂、少量副产物、氯化氢和溶解在溶剂中的光气的液相从第二反应器分别从包含氯化氢、溶剂、光气和痕量异氰酸酯的气相取出。所用溶剂是惰性且沸点低于异氰酸酯的氯化烃。特别优选使用氯苯。在于 45psig 或更高压力下操作的第二反应器之后是停留容器和缓冲容器,所述液相由这些容器以控制水平输送到塔中以除去过量光气。光气、氯化氢和

溶剂从顶部取出并再循环到光气容器内。将包含异氰酸酯和溶剂的底部产物送入以通过蒸馏单阶段除去溶剂。已经与异氰酸酯分离的溶剂用于从氯化氢物流中吸收残余光气。所取出的光气在第二反应器和缓冲容器中以两阶段冷凝并再循环到光气容器。未冷凝的光气/氯化氢混合物送入洗涤器，向该洗涤器供给在溶剂除去过程中回收的溶剂。还没有被吸收的气体，主要是氯化氢，随后在吸收器内与水反应生产盐酸水溶液。

光气和氯化氢的化学分离也是公知的。WO 9831662 描述了通过相应胺的光气化作用制备 3-(异氰酸甲酯基)六亚甲基-1,6-二异氰酸酯的制备方法。叔胺作为氯化氢清除剂加入并作为胺的盐酸化物沉淀。料浆在氯化氢清除剂存在下蒸馏。在 DE 1233854 中，形成的氯化氢也通过加入叔胺隔离。在 DE3000524 和 US 3211776 中还采用加入有机氮碱。

在 JP 09208589 中，碱金属化合物或碱土金属化合物，优选弱酸性盐或氧化物如氧化钙用于清除反应中形成的氯化氢。

WO 9530663 描述了官能化的 1,3,5-三嗪异氰酸酯的合成方法，其中至少部分氯化氢同样在反应期间化学地清除。

这些方法的缺点在于形成了从化学工程角度着眼难于处理的固体。由于形成的铵盐经常结晶出来使得处理更加困难。而且，附加助剂的引入使得方法不经济。所述助剂还可能导致光气化作用中形成各种副产物，从而降低了期望的异氰酸酯的质量。

本发明的目的在于低成本，即以低能量消耗并从安全角度着眼具有低潜在危险，将光气和氯化氢混合物分离为具有良好纯度的氯化氢和纯光气。

在光气和氯化氢分离中，如果溶解的氯化氢保留在再循环的光气中，其在光气化的第一节阶段直接与游离胺反应形成胺的盐酸化物。但是，正如 I.I. Konstantinov, A.I. Kormucheshkina, Zhurnal Prikladnoi Khimii, 49(3), 第 596-599 页 (1976) 所述，盐酸化物的光气化作用速率显著低于游离胺。另外，胺的盐酸化物与光气反应形成异氰酸酯需要较高温度，因

此，正如 GB1212249 中所述，趋于增加副产物形成，特别是形成脲。因此避免形成胺的盐酸化物导致较小的设备、较低的光气滞留量、降低的能源消耗和较高的收率。由于胺的盐酸化物在所述各种反应混合物以及多数商业可得溶剂中的溶解度非常低，盐酸化物的形成也导致形成固体的问题。因此，重要的是已经反应的胺和光气溶液不含溶解的氯化氢。

通过胺与光气反应原位形成的氯化氢同样可以在后续反应中与仍然存在的胺反应形成胺的盐酸化物。但是，已经发现盐酸化物的形成存在显著的数量级差别，而且与光气的进一步反应取决于所述光气是否与在反应开始即以高浓度存在的胺接触并且实际定量地形成胺的盐酸化物（其作为固体沉淀），或者仅在反应过程中形成的氯化氢是否与仅以非常低浓度存在的胺反应形成胺的盐酸化物。即使在低温下胺与光气之间的反应也是非常快的，所以所述胺的浓度在所述反应开始急剧下降。在已经以较高浓度存在的异氰酸酯作为增溶剂下，来自原位形成的氯化氢的胺的盐酸化物在所述反应混合物中显示过饱和。因此与已经直接由胺和氯化氢形成且作为固体沉淀的胺的盐酸化物相比，其比较迅速地于光气反应形成氨基甲酰氯。

因此，本发明提供一种用于部分或完全分离包含氯化氢和光气、可能的溶剂、低沸物和一般在通过胺与光气反应制备异氰酸酯的过程获得的情性气体的混合物的方法，其中包括首先进行光气的部分或完全冷凝，然后在塔内进行蒸馏或气提步骤以将氯化氢从底部产物光气中除去并随后通过用加工溶剂将光气吸收于该加工溶剂中对顶部产物氯化氢进行洗涤。为了从所述光气和/或氯化氢中除去溶剂残余物，它们可随后通过在例如活性炭上吸收或通过其它合适方法进一步纯化。

在本发明方法中，氯化氢和光气和所述其它可能组分的混合物的部分或完全分离按照下述步骤进行：在各种温度和压力水平下一个或多个阶段部分冷凝，随后在塔内进行蒸馏或气提以从光气中除去氯化氢并随后在加工溶剂中吸收保留在氯化氢物流中的光气。其中所述加工溶剂优选是氯

苯、二氯苯、两者的混合物或甲苯。

基本纯的氯化氢在吸收器顶部获得，并且可输送用于其它用途。在蒸馏塔底部获得的光气物流再循环到异氰酸酯合成中，优选用于第一阶段与胺的反应中，例如在静态混合器中。但是，其还可以送入反应段或后处理段的另外设备中。在吸收器底部获得的光气/洗涤介质物流同样可以再循环到异氰酸酯合成中，即再循环到第一反应器或后续反应器中的一个或用于光气分离或反应混合物后处理的塔中。特别是，该物流可以用作塔，例如反应塔的反流。这是特别有利的，因为其不仅包含光气和洗涤介质，而且包含如果再循环到第一反应器将形成胺的盐酸化物的氯化氢。如果需要，离开吸收器的氯化氢物流可进行后提纯，特别是在活性炭上吸附、变压吸附、进一步洗涤步骤或某些其它后提纯方法。不期望的组分，特别是氯代烃如溶剂二氯苯或氯苯可按照该方法从氯化氢中除去。

用于本发明方法的光气和氯化氢混合物一般包含氯化氢和光气以及，可能的溶剂如二氯苯、氯苯、甲苯或其它和可能的低沸物和惰性气体如氮、一氧化碳、甲烷、四氯化碳或氯仿。

光气从所形成的包含氯化氢、光气、可能的溶剂和惰性气体的混合物的部分冷凝根据反应段的压力在 $-40^{\circ}\text{C}$ （可通过制冷剂达到）到 $40^{\circ}\text{C}$ （可通过冷却水达到）温度下以一个阶段或优选多于一个阶段进行。为了将氯化氢从再循环光气中除去的蒸馏在底部温度 $5-150^{\circ}\text{C}$ 、优选 $5-50^{\circ}\text{C}$ ，顶部压力 $1-35$ 巴、优选 $1.5-4.0$ 巴和顶部温度 $-20^{\circ}\text{C}$ 到 $30^{\circ}\text{C}$ 、优选 $-10^{\circ}\text{C}$ 到 $0^{\circ}\text{C}$ 下进行。作为选择，氯化氢还可以通过用惰性气体如氮气、加工溶剂蒸气、光气或其它气态或蒸发物质气提从再循环光气中除去。吸收器顶部的温度为 $-40^{\circ}\text{C}$ 到 $10^{\circ}\text{C}$ ，优选 $-15^{\circ}\text{C}$ 到 $0^{\circ}\text{C}$ ，底部的温度为 $-10^{\circ}\text{C}$ 到 $30^{\circ}\text{C}$ ，优选 $0-10^{\circ}\text{C}$ ，并且顶部压力为 $1-35$ 巴，优选 $1.5-4.0$ 巴。吸收介质物流可有利地预先用氯化氢饱和，因此洗涤器内不发生用氯化氢的饱和。然后，吸收介质物流中氯化氢溶液释放的热量可用热交换器外部除去。作为选择，吸收介质物流中氯化氢溶液释放的热量可利用在吸收器上的中间冷却除去。

从能量角度着眼，上游部分冷凝是有利的，因为冷凝可以在不同温度和，如果合适的话，不同压力水平下逐步进行。随后的蒸馏在底部提供基本除去氯化氢的光气物流，因此在与胺的反应中可形成显著少量的胺的盐酸化物。

随后从氯化氢物流中吸收光气的优点是节约了能源成本，原因在于不必冷凝和再蒸发保留在氯化氢物流中的光气。可以通过将含光气的吸收器产物作为原料供给光气化反应器或，如果合适的话，作为回流供给反应塔或用于光气分离或后处理反应混合物的塔达到特定的能源节约。在后面的情况下，按照该方法可以省却在所述塔顶的冷凝器并省却部分或完全冷凝蒸气物流以产生回流。这样显著地减少了能源消耗。

本发明将通过下述实施例加以阐述。

#### 实施例：

氯化氢/光气混合物的分离通过部分冷凝、在泡罩板式塔中蒸馏并随后在下游洗涤器中吸收进行，通过该方法可以在蒸馏塔底部出口产生非常纯的光气并且可以经济有利的方式同时在低压下在洗涤器顶部出口产生纯氯化氢，因此减少了潜在危险。按照该方法，溶剂残余物通过吸附从已经分离的氯化氢中除去。

##### 1) 光气的部分冷凝：

光气从来自异氰酸酯合成物流中的部分冷凝用两个连续的热交换器分别在 33℃（冷却水）和-15℃（盐水）下进行。所用的氯化氢/光气混合物具有 3.26 kg/h 的流速。所用物流包含光气、氯化氢、氯苯和低沸物与一般用于异氰酸酯合成的惰性气体。组成为：光气 2.43 kg/h（74.6 重量%），氯化氢 0.235 kg/h（7.2 重量%），氯苯 0.56 kg/h（17.3 重量%），CCl<sub>4</sub> 0.0106 kg/h（0.3 重量%），CHCl<sub>3</sub> 0.0169 kg/h（0.5 重量%），二氧化碳 0.001 kg/h（0.02 重量%）和少量的氮气（4 ppm）。获得的混合物作为两相混合物送入下游蒸馏塔的中间部分。

2) 从光气中蒸馏除去氯化氢以便回收非常纯的光气:

使用具有 33 个泡罩板 (其中 22 个在气提段, 11 个在浓缩段) 的泡罩板式塔。该塔的直径为 55 mm。顶部的压力是 2.5 巴 (绝对) 并且底部的温度是 38°C。该塔顶部的温度是 -9°C。Robert 蒸发器用作蒸发器并且使用具有 13 个管的壳管式设备在顶部作为冷凝器。

将由部分冷凝获得的混合物在气提和浓缩段之间送入塔内。原料温度为 24.5°C。所述原料, 即氯化氢/光气/氯苯混合物, 被引入气提和浓缩段之间。

在底部, 取出 5.53 kg/h 的总物流, 其中包含 4.9 kg/h 光气 (89 重量%), 0.0005 kg/h 氯化氢 (100ppm), 0.57 kg/h 氯苯 (10 重量%), 0.02kg/h CHCl<sub>3</sub> (0.3 重量%) 和 0.01 kg/h CCl<sub>4</sub> (0.2 重量%)。所述光气/氯苯混合物在所述塔的底部取出, 因此仅含有痕量氯化氢, 即就氯化氢来说光气非常纯。再循环到反应段中的惰性溶剂氯苯不产生干涉作用。

从所述塔顶部取出的光气/氯化氢物流在处于顶部的冷凝器内部分冷凝并作为反流再回到所述塔。反流量为 0.2 kg/h 并且其温度是 -20°C。以 1.24 kg/h 的速率通过位于顶部的冷凝器的不可冷凝物流具有下述组成: 氯化氢 0.92 kg/h (74 重量%), 光气 0.32 kg/h (26 重量%), 二氧化碳 0.2 重量%, 一氧化碳 0.001 kg/h (800 ppm) 和少量的氮气 (140 ppm)。

3) 吸收器 (洗涤器):

通过洗涤氯化氢物流除去光气

使用直径 30 mm 且具有三段的填充塔, 其中填充 3x3 的丝网环。每段的床高是 630mm。顶部的压力是 2.2 巴 (绝对) 并且底部的温度是 6°C。该塔顶部的温度是 -8°C。该塔在顶部装配冷凝器。该塔的顶部安装有除沫器以避免液滴夹带。

氯化氢/光气原料物流具有 1.24 kg/h 的速率和上述组成。原料温度是 -20°C。温度 -25°C 且流速为 1.32 kg/h 的氯苯物流在洗涤器的顶部引入。组成为: 氯苯 1.3 kg/h (99.6 重量%), CCl<sub>4</sub> 0.003 kg/h (0.2 重量%) 和

$\text{CHCl}_3$  0.002 kg/h (0.2 重量%)。中间冷却用于除去在氯苯洗涤介质中氯化氢溶液释放的热量。中间冷却器在 $-30^\circ\text{C}$ 下操作。

在洗涤器顶部获得的蒸气物流通入位于顶部的冷凝器,在此,特别是,夹带的液滴被沉淀。可冷凝的馏分再循环到所述洗涤器的底部。0.87 kg/h 的不可冷凝馏分具有以下组成:氯化氢 0.86 kg/h (99.5 重量%),光气 0.001 kg/h (0.1 重量%),氯苯 0.001 kg/h (0.1 重量%),二氧化碳 0.001 kg/h (0.1 重量%),一氧化碳 0.001 kg/h (0.1 重量%)和  $\text{N}_2$  0.0005 kg/h (500 ppm) 以及,在所有情况下,少量  $\text{CCl}_4$  和  $\text{CHCl}_3$  光气 (各 80 ppm)。在顶部的冷凝器在 $-30^\circ\text{C}$ 下操作。按照该方法获得的氯化氢物流是非常纯的(99.9 重量%)。在所述塔底部取出的 1.69 kg/h 的氯苯/光气物流具有组成:光气 0.32 kg/h (19 重量%),氯苯 1.3 kg/h (78 重量%),氯化氢 0.05 kg/h (3 重量%), $\text{CCl}_4$  0.0027 kg/h (0.2 重量%), $\text{CHCl}_3$  0.002 kg/h (0.1 重量%) 和少量的氮气 (60 ppm)。

#### 4) 来自氯化氢/光气分离的氯化氢的后提纯

将来自吸收器顶部的气态产物从活性炭过滤器中通过,其中残余光气和氯苯被吸附在活性炭上。获得非常纯的氯化氢物流,其中没有可通过在线 IR 或 GC 分析探测到的光气和氯苯。