



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0138410  
(43) 공개일자 2016년12월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C07C 263/10* (2006.01) *C07C 265/14* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C07C 263/10* (2013.01)  
*C07C 265/14* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7026160
- (22) 출원일자(국제) 2015년03월24일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년09월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/056214
- (87) 국제공개번호 WO 2015/144681  
국제공개일자 2015년10월01일
- (30) 우선권주장  
14162004.7 2014년03월27일  
유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인  
코베스트로 도이칠란트 아게  
독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
- (72) 발명자  
크나우프, 토마스  
독일 41542 도르마겐 발크하이머 슈트라쎄 89  
로렌츠, 볼프강  
독일 41540 도르마겐 지크슈트라쎄 17  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
양영준, 안철균

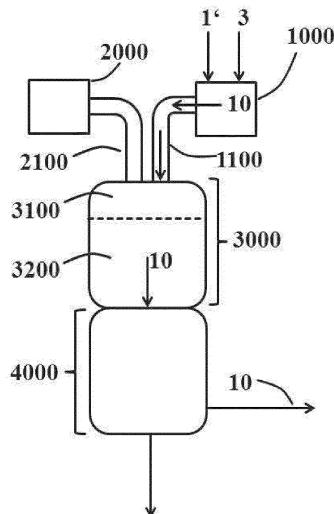
전체 청구항 수 : 총 15 항

**(54) 발명의 명칭 기체 상 포스겐화 플랜트의 가동 방법**

**(57) 요 약**

본 발명은 아민(2)과 포스겐(1)을 반응시켜 상응하는 이소시아네이트(4)를 생성하기 위한 기체 상 포스겐화 플랜트(100)의 가동 방법에 관한 것이며, 여기서 기체 상 포스겐화 플랜트(100)를 시동하기 위해, 상기 플랜트에 포스겐을 먼저 충전한다. 포스겐을 먼저 충전함과 동시에, 또는 그 후에, 아민 공급 설비는 고온의 불활성 기체 스트림(30)을 사용하여 불활성이 된다. 그 후에야, 아민이 처음으로 혼합된다. 이러한 방식으로, 그리고 아민 및 포스겐 공급 설비에서 혼합 영역으로의 압력 강하를 유지함으로써, 시동 동안 포스겐의 아민-함유 반응물 스트림으로의 역 혼합이 방지된다.

**대 표 도 - 도2**



(52) CPC특허분류

Y02P 20/582 (2015. 11)

(72) 발명자

슈테펜스, 프리트헬름

독일 51373 레버쿠젠 에스펜베크 12

브룬스, 라이너

독일 51467 베르기슈 글라트바흐 오덴탈러 마크베

크 30아

타우베, 볼프강

독일 41470 노이스 막스-에른스트-슈트라쎄 19

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

아민(2)과 포스겐(1)을 반응시켜 상응하는 이소시아네이트(4)를 생성하기 위한 기체 상 포스겐화 플랜트(100)의 가동 방법이며, 상기 기체 상 포스겐화 플랜트(100)는 적어도

- (i) 기상 포스겐 스트림(10)을 제공하기 위한 장치(1000),
  - (ii) 기상 아민 스트림(20)을 제공하기 위한 장치(2000),
  - (iii) 스트림(10)과 스트림(20)을 혼합하기 위한 혼합 영역(3100)으로서, 장치(1000) 및 장치(2000)에 대해 설비(1100, 2100) 각각에 의해 연결되어 있는 혼합 영역,
  - (iv) 이전에 혼합된 스트림(10) 및 스트림(20)의 추가의 전환을 위한 혼합 영역(3100)의 하류에 배열된 반응 영역(3200),
  - (v) 반응을 종료시키기 위해 반응 영역(3200)의 하류에 배열된 반응 정지 영역(4000),
- 및 임의로는
- (vi) 미전환 포스겐(1")의 회수 및 재순환을 위한 설비(5100) 및 순수한 형태로 제조된 이소시아네이트를 수득하기 위한 설비(5200)를 포함하는 후처리 구역(5000)

을 포함하며,

기체 상 포스겐화 플랜트(100)는 다음의 단계:

(I) 장치(1000)에서 기상 포스겐 스트림(10)을 200°C 내지 600°C의 온도  $T_{10}$ 에서 100 mbar 내지 3000 mbar의 절대 압력  $p_{10}$ 으로 제공하고, 이 기상 포스겐 스트림(10)을 설비(1100)를 통해 혼합 영역(3100), 반응 영역(3200) 및 반응 정지 영역(4000)으로 연속적으로 도입하는 단계로서, 상기 압력  $p_{10}$ 은 혼합 영역(3100)에서의 압력  $p_{3100}$  보다 큰 것인 단계;

(II) 단계 (I)과 동시에 또는 그 후에,

(a) 바람직하게는 실온 및 표준 압력에서 액체인 불활성 물질(3)을, 온도  $T_3 < 200^\circ\text{C}$ 에서 장치(2000)로 도입하고, 불활성 물질(3)을 장치(2000)에서 가열하여 불활성 기체 스트림(30)을 수득하며, 이를 설비(2100), 혼합 영역(3100), 반응 영역(3200) 및 반응 정지 영역(4000)을 통해 통과시키거나

또는

(b) 불활성 기체 스트림(30)을

(b.1) 설비(2100)로 및 그 뒤에 혼합 영역(3100), 반응 영역(3200) 및 반응 정지 영역(4000)을 통해 또는 바람직하게는

(b.2) 장치(2000)로 및 그 뒤에 설비(2100), 혼합 영역(3100), 반응 영역(3200) 및 반응 정지 영역(4000)을 통해

도입하는

단계로서, 여기서 변형 (a) 및 변형 (b)에서의 불활성 기체 스트림(30)은 200°C 내지 600°C의 온도 및 100 mbar 내지 3000 mbar의 절대 압력  $p_{30}$ 을 가지며,

여기서 두 경우 모두에서 압력  $p_{30}$ 은 혼합 영역(3100)에서의 압력  $p_{3100}$ 보다 큰 것인 단계;

(III) 단계 (II) 후, 장치(2000)에서 기상 아민 스트림(20)을 200°C 내지 600°C의 온도  $T_{20}$ 에서 100 mbar 내지

3000 mbar의 절대 압력  $p_{20}$ 으로 제공하고, 이 기상 아민 스트림(20)을 설비(2100)를 통해 혼합 영역(3100)으로 연속적으로 도입하는 단계로서, 여기서 압력  $p_{20}$ 은 혼합 영역(3100)에서의 압력  $p_{3100}$ 보다 크고, 스트림(20)의 조성 및 질량 유량은, 혼합 영역(3100)에서, 포스겐(1)이 아민(2)의 1급 아미노기에 대해 화학량론적 과량으로 존재하도록 스트림(10)의 조성 및 질량 유량에 매칭되는 것인 단계

를 진행시키는 것에 의해 시동되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 2

제1항에 있어서, 기체 상 포스겐화 플랜트(100)가 후처리 구역(5000)을 포함하고, 기체 상 포스겐화 플랜트(100)의 정규 가동에서, 포스겐 기체 스트림(10)에서의 포스겐(1)이 신선한 포스겐(1')과 설비(5100)에서 회수된 재순환 포스겐(1")의 혼합물인 방법.

## 청구항 3

제2항에 있어서, 단계 (I)로부터의 포스겐 기체 스트림(10)에서의 포스겐이 적어도 부분적으로 재순환 포스겐(1")으로 이루어진 것인 방법.

## 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 스트림(10) 및 스트림(20)의 조성 및 질량 유량이, 단계 (III)에서, 혼합 영역(3100)에서, 포스겐(1)이 이론의 150% 이상의 아민(2)의 1급 아미노기에 대해 화학량론적 과량으로 존재하도록 서로 매칭되는 것인 방법.

## 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 압력  $p_{10}$  및  $p_{20}$ 이 동일한 것인 방법.

## 청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 스트림(20)의 질량 유량을 연속적으로 또는 단계적으로, 바람직하게는 연속적으로 목적하는 목표 값  $M'$  목표(20)으로 증가시키는 것인 방법.

## 청구항 7

제4항에 있어서, 목적하는 목표 값  $M'$  목표(20)의 80% 이상이 12 시간 이하 내에 도달되도록 스트림(20)의 질량 유량을 증가시키는 것인 방법.

## 청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 절대 압력  $p_{3100}$ 을 80 mbar 내지 2500 mbar의 값으로 조정하는 것인 방법.

## 청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 설비(1100)가 노즐을 포함하는 것인 방법.

## 청구항 10

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 설비(2100)가 노즐을 포함하는 것인 방법.

## 청구항 11

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 설비(1100) 및 설비(2100)가 공통의 노즐 장치를 포함하는 것인 방법.

## 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 불활성 기체 스트림(30)을 단계 (III)의 수행 동안 유지시키는 것

인 방법.

### 청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 정지 영역(4000)이, 반응 영역(3200)으로부터 배출된 기상 공정 생성물을 불활성 용매와 접촉시키는 것에 의해 이소시아네이트(4)의 비점 미만에서 및 아민(2)에 상응하는 카르바모일 클로라이드의 분해 온도 초과에서 가동되는 것인 방법.

### 청구항 14

제13항에 있어서, 스트림(20)이 단계 (III)에서 처음으로 혼합 영역(3100)에 진입할 때까지만 반응 정지 영역이 가동되는 것인 방법.

### 청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 아민(2)이 이소포론디아민, 헥사메틸렌디아민, 비스(p-아미노시클로헥실)메탄, 툴릴렌디아민 및 디페닐메탄디아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 아민(2)과 포스젠(1)을 반응시켜 상응하는 이소시아네이트(4)를 생성하기 위한 기체 상 포스겐화 플랜트(100)의 가동 방법에 관한 것이며, 이 경우 포스겐을 먼저 충전함으로써 기체 상 포스겐화 플랜트(100)를 시동한다. 포스겐을 먼저 충전함과 동시에 또는 그 후에, 아민 공급 설비는 고온의 불활성 기체 스트림(30)의 도움으로 불활성화된다. 그 후에야, 아민을 처음으로 첨가한다. 혼합 영역을 향한 아민 및 포스겐 공급 설비에 대한 압력 구배의 이러한 측정 및 관찰은 시동 동안 아민-함유 반응물 스트림으로의 포스겐의 역혼합을 방지한다.

### 배경 기술

[0002] 이소시아네이트는 큰 부피로 제조되고 폴리우레탄의 제조를 위한 출발 물질로서 주로 기능한다. 이들은 통상적으로 상응하는 아민과 화학량론적 과량의 포스겐을 반응시킴으로써 제조된다. 아민과 포스겐의 반응은 기체 상으로 또는 액체 상으로 수행될 수 있다. 기체 상 포스겐화로서 전형적으로 지칭되는 기체 상 공정 방식의 특징은, 적어도 아민, 이소시아네이트 및 포스겐 반응 성분, 및 바람직하게는 모든 반응물, 생성물 및 반응 중간체가 선택된 조건 하에 기상이도록 반응 조건이 선택된다는 것이다. 기체 상 포스겐화의 이점에는 더 적은 용매를 사용함으로 인한 포스겐의 감소된 발생 (포스겐 "홀드-업"이라 불림), 포스겐화하기에 어려운 중간체의 회피, 증가된 반응 수율 및 더 낮은 에너지 요건이 포함된다. 본 발명은 오직 기체 상 포스겐화에 관한 것이고 특별히 기체 상 포스겐화 플랜트의 아주 매끄러운 시동 방법에 관한 것이다.

[0003] 선행 기술은 아민과 포스겐을 기체 상으로 반응시킴으로써 이소시아네이트를 제조하는 다양한 방법을 개시한다. 양호한 공정 방식을 위해 중요한 인자는 기체 상 포스겐화의 반응물의 양호한 혼합이다. EP-A-0 289 840에는 상기 발명에 따른 제조가 200°C 내지 600°C의 온도에서 부분을 이동하지 않으면서 원통형 공간에서 난류 유동에서 수행되는 것인 기체 상 포스겐화에 의한 디이소시아네이트의 제조가 기재되어 있다.

[0004] EP-A-0 570 799에는 상응하는 아민과 포스겐의 반응을 관형 반응기에서 디아민의 비점 초과에서 0.5 내지 5 초의 평균 접촉 시간 내에 수행하는 것인 방향족 디이소시아네이트의 제조 방법에 관한 것이다.

[0005] EP-A-0 699 657에는 상응하는 디아민과 포스겐의 반응을 2개의 영역을 포함하는 반응기에서 수행하며, 여기서 총 반응기 부피의 약 20% 내지 80%를 구성하는 제1 영역은 이상적인 혼합을 갖고 총 반응기 부피의 80% 내지 20%를 구성하는 제2 영역은 플리그 유동을 특징으로 할 수 있는 것인 방향족 디이소시아네이트의 기체 상 제조 방법이 기재되어 있다. 바람직하게는, 제2 반응 영역은 관형 반응기로서 수행된다.

[0006] 제트 혼합기의 사용 원리 (Chemie-Ing.-Techn. 44 (1972) p. 1055, fig. 10)와 함께 기체 상 포스겐화를 위한 관형 반응기의 사용의 원리가 EP-A-0 570 799에 개시된 것인 기체 상 포스겐화를 위한 관형 반응기의 사용의 최적화는 많은 출원의 대상이다.

[0007] EP-A-1 362 847의 교시에 따라, 관형 반응기의 고리 공간을 통해 공급된 반응물 스트림의 균질화 및 관형 반응

기로의 두 반응물 스트림의 매우 중앙으로의 공급은 반응 영역의 안정성 및 이에 따라 전반적인 기체 상 반응에 매우 긍정적인 영향을 미친다.

- [0008] EP-A-1 555 258에 기재된 바와 같이, 사용된 관형 반응기의 확대는 또한 빈번하게 매끈한 제트 노즐의 형태를 취하는 혼합 노즐의 확대를 필요로 한다. 그러나, 매끈한 제트 노즐의 직경의 증가는 또한 요구되는 더 큰 확산 길이의 결과로서 중앙 제트의 혼합의 속도를 감소시키고 역혼합의 위험을 증가시키며, 이는 이어서 중합체성 불순물 및 이에 따라 반응기 상에서 소부된 고체 물질의 형성을 초래한다. EP-A-1 555 258의 교시에 따라, 하나의 반응물 스트림이 다른 반응물의 스트림에서의 동심 고리형 간극을 통해 높은 속도로 주입되는 경우 기재된 단점은 제거될 수 있다. 이는 혼합을 위한 확산 길이를 짧게 하고 혼합 시간을 매우 짧게 한다. 반응은 이어서 높은 선택성으로 진행되어 목적하는 이소시아네이트를 생성할 수 있다. 중합체성 불순물의 발생 및 이에 따른 상부 케이킹된 물질의 형성이 감소한다.
- [0009] EP-A-1 526 129의 교시에 따라, 중앙 노즐에서의 반응물 스트림의 난류의 증가는 반응물의 혼합 및 이에 따라 전반적인 기체 상 반응에 긍정적인 영향을 미친다. 더 양호한 혼합의 결과로서, 부산물을 형성하고자 하는 경향이 감소한다.
- [0010] EP-A-1 449 826은 임의로는 불활성 기체 또는 불활성 용매의 증기, 및 포스젠으로 희석된 증기 디아민이 개별적으로 200°C 내지 600°C의 온도로 가열되고 관형 반응기에서 혼합되고 반응하며, 여기서 관형 반응기의 축에 대해 병렬로 정렬된  $n \geq 2$  개의 노즐이 관형 반응기 내에 배열되며, 여기서 디아민을 포함하는 스트림이 n개의 노즐을 통해 관형 반응기에 공급되고 포스젠 스트림이 남은 자유 공간을 통해 관형 반응기에 공급되는 것인 상응하는 디아민의 포스겐화에 의해 이소시아네이트를 제조하는 방법을 개시한다.
- [0011] WO 2007/028715의 대상은 기체 상 포스겐화를 위한 관형 반응기의 사용의 추가의 개발이다. 사용된 반응물은 혼합 설비 및 반응 공간을 갖는다. WO 2007/028715의 교시에 따라, 반응 공간은, 정면 부분에서, 주로 임의로는 불활성 매질과 혼합된 기상 포스겐과 아민 반응물의 혼합을 수행하며, 이는 반응의 개시를 통상적으로 수반하는 혼합 공간을 포함한다. WO 2007/028715의 교시에 따라, 반응 공간의 후면 부분에서, 이는 본질적으로 단지 이어서 수행되는 반응이고, 기껏해야 적은 정도의 혼합이다. 바람직하게는, WO 2007/028715에 개시된 방법에서, 유동 방향에 대해 회전 대칭인 반응 공간이 사용되며, 이들을 구조에 있어서, 본질적으로 유동 프로파일에 걸쳐 반응기의 종축을 따라 최대 4개의 종방향 구역으로 나누는 것이 가능하며, 종방향 구역은 횡단 유동 면적의 크기에 있어서 차이가 난다.
- [0012] WO 2008/055898은 WO 2007/028715와 유사하게 사용된 반응기가 혼합 설비 및 반응 공간을 가지며, 회전 대칭 반응 공간이, 구조에 있어서 본질적으로 유동 프로파일에 걸쳐 반응기의 종축을 따라 최대 4개의 종방향 구역으로 나뉠 수 있으며, 종방향 구역이 횡단 유동 면적의 크기에 있어서 차이가 나는 것인 반응기에서 상응하는 아민의 기체 상 포스겐화에 의해 이소시아네이트를 제조하는 방법을 개시한다. 그러나, WO 2007/028715에 비해, 횡단 유동 면적에 있어서의 변화는 관형 반응기에 설치된 아주 큰 바디를 사용하여 달성되지 않으며, 외부 반응기 벽의 상응하는 연장 또는 수축을 사용하여 달성된다.
- [0013] EP-A-1 275 639는 마찬가지로, 상응하는 아민과 포스겐의 기체 상에서의 포스겐화에 의해 이소시아네이트를 제조하기 위한 가능한 방법 변형으로서, 반응 공간이, 유동 방향으로, 두 반응물의 혼합을 벗어나, 횡단 유동 면적의 연장을 갖는 반응기의 사용을 개시한다. 횡단 면적의 적합하게 선택된 연장을 사용하여, 반응기의 길이에 걸쳐 반응 혼합물의 유량을 단지 일정하게 유지시키는 것이 가능하다. 이는 동일한 반응기 길이로 이용가능한 반응 시간을 증가시킨다.
- [0014] EP-A-2 196 455는 포스겐 및 1급 방향족 아민을, 유동 방향에 대해 본질적으로 회전 대칭인 반응 공간을 포함하는 반응기에서 아민의 비점 초과에서 전환시키는 것을 개시하며, 여기서 아미노 기의 이소시아네이트 기로의 전환이 4% 내지 80%인 반응 공간의 구역에서 본질적으로 회전 대칭 반응 공간의 축에 따른 반응 혼합물의 횡단 평균 유량은 8 m/sec 이하이고, 반응 공간의 이러한 구역에서의 본질적으로 회전 대칭 반응 공간의 축에 따른 반응 혼합물의 횡단 평균 유량은 항상 이러한 구역의 시작에서의 횡단 평균 유량보다 낮다.
- [0015] EP-A-1 935 876은 포스겐 및 1급 아민이 아민의 비점 초과에서 0.05 내지 15 초의 평균 접촉 시간 내에 전환되며, 전환이 단열로 수행되는 것인 상응하는 1급 아민과 포스겐을 반응시킴으로써 이소시아네이트를 제조하는 기체 상 방법을 개시한다.
- [0016] EP-A-2 408 738은 고온에서 포스겐-함유 스트림의 과도하게 긴 체류 시간의 결과로서 포스겐이 염소 및 일산화탄소로 해리되는 것을 피할 수 있는 방법을 개시한다. 300°C보다 높은 온도에서 포스겐의 체류 시간을 최대 5

s로 감소시키고 포스겐과 접촉하는 열 전달 영역의 온도를 포스겐 온도보다 20 K 이하만큼 높게 제한을 설정함으로써, 이것이 회피되는 것으로 알려져 있다.

[0017] EP-B-1 935 875는 반응 혼합물을 액체가 주입되는 냉각 영역을 통해 반응 공간 외부로 이송함으로써 반응을 정지시키는 것인 상응하는 1급 아민과 포스겐을 기체 상으로 반응시킴으로써 이소시아네이트를 제조하는 방법을 개시하며, 냉각 영역에서의 직접 냉각은 직렬로 연결된 2개 이상의 냉각 영역에서 하나의 단계에서 수행된다(반응 혼합물의 "켄칭"으로 불림).

[0018] WO 2013/029918에는 어떠한 문제도 없이 기체 상 플랜트 상에서 상이한 부하에서 또한 수행될 수 있고, 보다 구체적으로는 심지어 플랜트를 부분 부하 범위에서 작동시키는 경우에서도, 아민에 대한 포스겐의 비를 증가시키거나 또는 하나 이상의 불활성 물질을 포스겐 및/또는 아민 스트림에 첨가함으로써 각각의 경우에 최적화된 체류 시간 원도우 내에서 혼합 및/또는 반응이 진행되는 것으로 알려져 있는, 상응하는 아민과 포스겐을 반응시킴으로써 이소시아네이트를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 상기 발명의 방법은 상이한 부하에서 일정한 생성물 및 공정 품질로 기존 플랜트의 가동을 가능하게 한다. 이는 상이한 네임플레이트(nameplate) 용량을 갖는 몇몇 플랜트를 제공하는 것을 필요 없게 한다.

[0019] 상기 출원은 포스겐화의 필수적인 변수, 예컨대 특히 개개의 장치에서의 공반응물의 체류 시간이 네임플레이트 용량에서의 제조 플랜트의 가동에 대해 최적화되며, 이는 플랜트가 네임플레이트 용량보다 낮은 용량에서 가동되는 경우 수율 및 생성물 순도에 있어서 문제를 초래할 수 있음을 교시한다 (2면 20 내지 36행 참조). 심지어 부분 부하에서도 (즉, 네임플레이트 용량에서의 가동에 비해 감소된 아민 유량) 최적화된 - 좁은 - 체류 시간 원도우에 도달할 수 있게 하기 위해, 바람직하게는 모든 성분의 총 유량이 본질적으로 네임플레이트 용량에서의 유량에 상응하게 하는 방식으로 (6면 4 내지 8행 참조) 포스겐 스트림 및/또는 불활성 분획을 증가시키는 것을 암시한다 (3면 5 내지 19행 참조). 상기 출원은 2면 상에서 주장된 발명의 배경기술의 기재에서 시동 가동을 언급하나, 가동 중이지 않은 제조 플랜트 (즉, 아민 유량 및 포스겐 유량이 0과 동일함)가 가장 유리하게 네임플레이트 용량의 목적하는 가동 상태가 되게 하는 특정한 방식에 대해서는 어떠한 공업적 교시도 전혀 개시하지 않는다. 상기 출원에 개시된 공업적 수단 (즉, 포스겐 유량 및/또는 불활성 분획에 있어서의 증가)은 오직 네임플레이트 용량보다 낮은 용량에서의 제조 플랜트의 가동 (즉, 아민 유량이 0보다 유의하게 큼)의 문제의 문맥에서, 그리고 네임플레이트 용량에서 가동된 플랜트가 네임플레이트 용량보다 낮은 용량에서의 가동으로 유리하게 대체될 수 있게 하는 방법의 문제에 대해 고려되어야 한다 (실시예 참조).

[0020] 기재된 선행 기술 방법이 최종 생성물의 품질의 손실 없이 포스겐화를 수행하는데 성공하였으나, 몇몇 예외를 갖는 기재된 방법은 오직 가동의 정상 상태에서의 것들이다. 전환시키고자 하는 아민의 목적하는 질량 유량에서의 정상 가동 상태의 도달까지의 시동 가동, 즉 기체 상 포스겐화 플랜트의 시동에 대한 기재는 없다.

[0021] 관련 기술분야의 통상의 기술자는 가동 중이 아닌 (예를 들어 유지-관련 운전정지 후) 제조 플랜트로부터 진행된 연속적으로 가동되는 산업적 공정이 제조 운전정지 전 원래의 공정 변수로 즉시 작동 시작될 수 없음을 인식한다. 반응물 및 장치는 가열되어야 하며, 장치는 불활성화되어야 할 수 있고, 장치의 반응물로의 로딩은 목적하는 목표 값으로 점차 증가한다. 기체 상 포스겐화 플랜트의 시동은 포스겐화 플랜트로의 개방 또는 또 다른 기계적 개재와 반드시 조합될 필요가 없는 빈번한 일상적인 산업적 가동이다. 실제로, 시동의 특징은 제조 플랜트의 네임플레이트 용량에서의 연속적 가동에 비해 아민에 대해 과량의 포스겐의 편차가 있을 수 있다는 것이다. 이러한 편차는 특히, 예를 들어 압력 편차가 역혼합을 초래하는 경우에 발생한다. 이는 특별히 전환시키고자 하는 아민의 현재 유량이 플랜트의 네임플레이트 용량에서 전환시키고자 하는 아민의 목표 유량에 비해 매우 작은 경우에 관찰된다. 아민에 대한 포스겐의 비에 있어서의 이러한 정량적 편차는 불리한데, 이는 고체, 예컨대 폴리우레아 또는 아민 염산 염이 침전될 수 있기 때문이다. 또한, 부적절한 시동시에, 아민의 원치 않는 액적의 형성이 있을 수 있다. 기체 상 포스겐화 플랜트의 시동은 따라서 중요한 공정 단계이며, 이는 여기서 에러가 실제 연속적 제조를 심각하게 방해할 수 있기 때문이다 (예를 들어 플랜트를 통한 반응물 및 생성물의 충분한 유량을 보장하기 위해 필요한 압력 차이의 증가의 결과로서).

## 발명의 내용

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 따라서, 기체 상 포스겐화의 분야에서의 다양한 진보에도 불구하고, 추가의 개선에 대한 필요성이 존재하였다. 이러한 필요성을 고려하여, 본 발명은 아민(2)과 포스겐(1)을 반응시켜 상응하는 이소시아네이트(4)를 생성하기

위한 기체 상 포스겐화 플랜트(100)의 가동 방법을 제공하며, 상기 기체 상 포스겐화 플랜트(100)는 적어도

[0023] (i) 포스겐(1)뿐만 아니라 임의로 불활성 물질(3)을 포함하는 기상 포스겐 스트림(10)을 제공하기 위한 장치(1000),

[0024] (ii) 아민(2)뿐만 아니라 임의로 불활성 물질(3)을 포함하는 기상 아민 스트림(20)을 제공하기 위한 장치(2000),

[0025] (iii) 스트림(10)과 스트림(20)을 혼합하기 위한 혼합 영역(3100)으로서, 장치(1000) 및 장치(2000)에 대해 설비(1100, 2100) 각각에 의해 연결되어 있는 혼합 영역,

[0026] (iv) 이전에 혼합된 스트림(10) 및 스트림(20)의 추가의 전환을 위한 혼합 영역(3100)의 하류에 배열된 반응 영역(3200),

[0027] (v) 반응을 종료시키기 위해 반응 영역(3200)의 하류에 배열된 반응 정지 영역(4000),

[0028] 및 임의로는

[0029] (vi) 미전환 포스겐(1")의 회수 및 재순환을 위한 설비(5100) 및 순수한 형태로 제조된 이소시아네이트를 수득하기 위한 설비(5200)를 포함하는 후처리 구역(5000)

[0030] 을 포함하며,

[0031] 이 경우, 기체 상 포스겐화 플랜트(100)의 정규 가동에서, 포스겐 기체 스트림(10)에서의 포스겐(1)은 바람직하게는 신선한 포스겐(1')과 설비(5100) 회수된 재순환 포스겐(1")의 혼합물이며,

[0032] 여기서 기체 상 포스겐화 플랜트(100)는 다음의 단계를 작동시키는 것에 의해 시동된다:

[0033] (I) 장치(1000)에서 기상 포스겐 스트림(10)을 200°C 내지 600°C, 바람직하게는 200°C 내지 500°C, 보다 바람직하게는 250°C 내지 500°C의 온도  $T_{10}$ 에서, 100 mbar 내지 3000 mbar, 바람직하게는 150 mbar 내지 2800 mbar, 보다 바람직하게는 200 mbar 내지 2500 mbar의 절대 압력  $p_1$ 로 제공하고, 이 기상 포스겐 스트림(10)을 설비(1100)를 통해 혼합 영역(3100), 반응 영역(3200) 및 반응 정지 영역(4000)으로 연속적으로 도입하는 단계로서, 상기 압력  $p_{10}$ 은 혼합 영역(3100)에서의 압력  $p_{3100}$ 보다 큰 것인 단계;

[0034] (II) 단계 (I)과 동시에 또는 그 후에,

[0035] (a) 바람직하게는 실온 및 표준 압력에서 액체인 불활성 물질(3)을 온도  $T_3 < 200^\circ\text{C}$ 에서 장치(2000)로 도입하고, 불활성 물질(3)을 장치(2000)에서 가열하여 불활성 기체 스트림(30)을 수득하며, 이를 설비(2100), 혼합 영역(3100), 반응 영역(3200) 및 반응 정지 영역(4000)을 통해 통과시키거나, 또는

[0036] (b) 불활성 기체 스트림(30)을

[0037] (b.1) 설비(2100)로 및 그 뒤에 혼합 영역(3100), 반응 영역(3200) 및 반응 정지 영역(4000)을 통해

[0038] 또는 바람직하게는

[0039] (b.2) 장치(2000)로 및 그 뒤에 설비(2100), 혼합 영역(3100), 반응 영역(3200) 및 반응 정지 영역(4000)을 통해

[0040] 도입하는

[0041] 단계로서, 여기서 변형 (a) 및 변형 (b)에서의 불활성 기체 스트림(30)은 200°C 내지 600°C, 바람직하게는 200°C 내지 500°C, 보다 바람직하게는 250°C 내지 500°C의 온도  $T_{30}$ , 및 100 mbar 내지 3000 mbar, 바람직하게는 150 mbar 내지 2800 mbar, 보다 바람직하게는 200 mbar 내지 2500 mbar의 절대 압력  $p_{30}$ 을 가지며, 두 경우 모두에서 압력  $p_{30}$ 은 혼합 영역(3100)에서의 압력  $p_{3100}$ 보다 큰 것인 단계;

[0042] (III) 단계 (II) 후, 장치(2000)에서 기상 아민 스트림(20)을 200°C 내지 600°C, 바람직하게는 200°C 내지 500°C, 보다 바람직하게는 250°C 내지 500°C의 온도  $T_{20}$ 에서, 100 mbar 내지 3000 mbar, 바람직하게는 150 mbar 내지 2800 mbar, 보다 바람직하게는 200 mbar 내지 2500 mbar의 절대 압력  $p_{20}$ 으로 제공하고, 이 기상 아민 스트림(20)을 설비(2100)를 통해 혼합 영역(3100)으로 연속적으로 도입하는 단계로서, 여기서 압력  $p_{20}$ 은 혼합 영역

(3100)에서의 압력  $p_{3100}$ 보다 크고, 스트림(20)의 조성 및 질량 유량은, 혼합 영역(3100)에서, 포스젠(1)이 아민(2)의 1급 아미노 기에 대해 화학량론적 과량으로 존재하도록 스트림(10)의 조성 및 질량 유량에 매칭된다.

[0043] 기체 상 포스젠회는 본 발명에 따라 기상 상태의 아민이 반응하여 이소시아네이트를 생성하고, 반응 동안, 존재하는 모든 성분 (반응물, 생성물, 중간체, 임의의 부산물, 임의의 불활성 물질)이 반응 영역을 통과하는 동안 각각의 경우에 존재하는 모든 성분의 총 질량을 기준으로 95.0 질량% 이상의 정도, 바람직하게는 98.0 질량% 이상의 정도, 보다 바람직하게는 99.0 질량% 이상의 정도, 더욱 더 바람직하게는 99.8 질량% 이상의 정도, 특별히 99.9 질량% 이상의 정도로 기체 상으로 잔류하는 것인 아민의 상응하는 이소시아네이트로의 포스젠회를 위한 공정 방식을 의미하는 것으로 해석된다.

[0044] 적합한 아민(2)은 특별히 이소포론디아민, 헥사메틸렌디아민, 비스(p-아미노시클로헥실)메탄, 톨릴렌디아민 및 디페닐메탄디아민이다.

[0045] 본 발명의 문맥에서, 용어 "기체 상 포스젠회 플랜트의 시동"은 비-가동 기체 상 포스젠회 플랜트를 (예를 들어, 보수-관련 운전정지 후) 전환시키고자 하는 아민의 목적하는 질량 유량,  $M'_{목표}(2)$  [예를 들어  $t(\text{아민})/h$ ]으로서 표현된 목적하는 제조 용량이 되게 하는데 필요한 모든 공정 단계를 포함한다.  $M'_{목표}(2)$ 에서의 기체 상 제조 플랜트(100)의 가동은 본 발명의 문맥에서 정규 가동으로서 지칭된다.  $M'_{목표}(2)$ 은, 기체 상 제조 플랜트(100)의 네임플레이트 용량  $M'_{네임플레이트}(2)$ 에서의  $M'_{목표}(2)$ 의 값에 상응할 수 있으나, 그러할 필요는 없다. 제조 플랜트의 네임플레이트 용량은 전문가 분야에서 모든 계획된 플랜트 운전정지를 고려하여 연간 제조하고자 하는 생성물의 톤수 ("연간 톤수")로서 기록된다.

[0046] 본 발명의 문맥에서 셀 수 있는 변수와 연관된 단수 표현은 복수를 배제하지 않은 것으로 해석되어야 하고, 예를 들어 "정확히 하나의"가 첨가된 경우와 같이, 명백히 기재된 경우에만, 개수 "하나"로서 해석되어야 한다. 예를 들어, 용어 "반응 영역"은 2개 이상의 반응 영역 (직렬 또는 병렬로 연결됨)의 존재의 가능성을 배제하지 않는다.

[0047] 포스젠회 먼저 충전함으로써 포스젠회 플랜트(100)를 시동하는 것이 본 발명에 대해 필수적이다. 시동 가동에서, 아민은 항상 포스젠회 후에 첨가되며, 이는 아민의 포스젠회 경로로의 역혼합을 방지하고 아민에 대해 과량의 포스젠회를 보장한다. 아민 공급의 시작시 포스젠회의 아민 공급물로의 역류 (역혼합)를 방지하기 위해, 아민의 기체 상으로의 전환 전에 그리고 바람직하게는 또한 전환 동안, 불활성 물질을 추가로 도입한다.

[0048] 본 발명의 단계는 하기에 상세히 설명된다. 그 반대가 문맥으로부터 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 명백하지 않는 한, 여기서 다양한 실시양태는 목적하는대로 서로 합쳐질 수 있다.

[0049] 본 발명에 따라, 기체 상 포스젠회 플랜트(100)는 적어도 (i) 내지 (v)로서 상기 열거된 설비를 포함한다 (또한 정규 가동에서 바람직하게 존재하는 후처리 구역 및 스트림을 비롯한 본 발명에 따라 사용하고자 하는 기체 상 포스젠회 플랜트(100)의 설비를 나타내는 도 1 참조).

[0050] (i) 기상 포스젠회 스트림을 제공하기 위한 장치(1000)로서, 선행 기술로부터 공지되어 있고 포스젠회 기체 상으로 전환시키기에 적합한 임의의 장치를 사용하는 것이 원칙적으로 가능하다. 바람직하게는, 포스젠회 기체는 DE 10 2009 032413 A1의 단락 [0081] 내지 [0118]에 기재된 바와 같이 종류 컬럼에서의 종류 또는 부분 증발에 의해 발생된다. 에너지는 임의의 고려 가능한 증발기, 예를 들어 자연 순환 증발기, 상향식 필름 증발기 및 유하식 필름 증발기에 의해 컬럼의 저부에 공급될 수 있다. 유하식 필름 증발기가 특별히 바람직하다.

[0051] (ii) 기상 아민 스트림을 제공하기 위한 장치(2000)로서, 원칙적으로 선행 기술로부터 공지되어 있고 아민을 기체 상으로 전환시키기에 적합한 임의의 장치, 예컨대 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 증발 장치를 사용하는 것이 가능하다. 한 바람직한 실시양태에서, 장치(2000)는 증발을 위한 설비 및 아민(2)의 후속 과열을 위한 설비를 포함한다. 액적 분리기가 증발과 과열 시스템 사이에 설치되고/되거나 증발 장치가 또한 액적 분리기의 기능을 갖는 것인 다단계 증발 및 과열 시스템이 매우 특히 바람직하다. 적합한 액적 분리기는, 예를 들어 ["Droplet Separation", A. Buerkholz, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim - New York - Basle - Cambridge, 1989]에 기재되어 있다. 유동 방향에서 마지막 과열기를 떠난 후, 그의 목표 온도로 예열된 기상 반응물 스트림(20)은 반응 공간에 공급된다.

[0052] (iii) 본 발명에 따라 사용 가능한 혼합 영역(3100)은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 방식으로, 바람직하게는 EP-A-2 196 455, 특별히 단락 [0047] 내지 [0049], 및 EP-A-1 935 876, 특별히 단락 [0027] 내지

[0029]에 기재된 바와 같이 구성될 수 있다. 혼합 영역은, 정규 가동에서, 스트림(10) 및 (20)이 서로 처음 만나는 곳에서 시작된다.

[0053] (iv) 혼합 영역(3100)에서 서로 처음 만나는 아민 및 포스겐 기체 스트림은 지연 장치, 반응 영역(3200)에서 추가로 전환된다. 혼합 영역(3100) 및 반응 영역(3200)은 바람직하게는 또한 EP 2 196 455 A1, 특별히 단락 [0042] 내지 [0049]에 기재된 바와 같이 단일 장치, 반응기(3000)에서 합쳐질 수 있다.

[0054] 본 발명에 따라 기상 포스겐 기체 스트림(1000)을 혼합 영역(3100)에 제공하기 위한 장치 및 아민 기체 스트림(2000)을 혼합 영역(3100)에 제공하기 위한 장치를 연결하는 설비(1100) 및 (2100)는 개별 기체 스트림(10) 또는 (20)을 장치(1000) 및 (2000)로부터 혼합 영역(3100)으로 전달하기에 적합한 설비이다. 이러한 설비는, 기체 스트림을 수송하기 위한 파이프라인뿐만 아니라, 바람직하게는 또한 혼합 영역(3100)에서 포스겐 기체 스트림(10)과 아민 기체 스트림(20)의 집중 혼합을 보장하는 노즐 장치를 포함한다. 기체 스트림(10) 및 (20) 각각을 개별적으로 혼합 영역(3100)에 주입하는 것이 가능하다. 그러나, 설비(1100) 및 (2100)의 파이프라인이 공통의 노즐 장치로 개방되는 실시양태가 바람직하다 (도 1에 나타내지 않음). 이러한 실시양태에서, 두 기체 스트림 중 하나, 바람직하게는 아민 기체 스트림(20)은 바람직하게는 원통형 용기에서 중앙에 배열된 내부 노즐을 통해 혼합 영역(3100)에 공급된다. 다른 기체 스트림, 바람직하게는 포스겐 기체 스트림(10)은 내부 노즐의 외부 벽 및 용기의 내부 벽에 의해 형성된 고리형 공간을 통해 도입된다. 두 기체 스트림은 내부 노즐의 출구 오리피스(orifice) (= 혼합 영역의 시작)에서 혼합된다. 이러한 한 실시양태는, 예를 들어 EP-A-1 449 826의 도 1 및 EP-A-1 362 847의 도 1에 나타나 있다. 이러한 경우에, 설비(1100) 및 (2100)는 서로 그리고 혼합 영역(3100)으로 부분적으로 통합된다. EP-A-1 449 826의 도 2에 나타나 있는 바와 같이, 단일 중앙 노즐 대신에 몇몇 개개의 노즐로 이루어진 배열을 사용하는 것이 또한 가능하다. 설비(1100) 및 (2100)에 대한 본 발명에 따라 사용가능한 추가의 실시양태는, 예를 들어 EP-A-2 196 455, 특별히 단락 [0047] 내지 [0048], 및 EP-A-1 935 876, 특별히 단락 [0027] 및 [0028]에 기재되어 있다.

[0055] (v) 본 발명에 따라 사용가능한 반응 정지 영역(4000)은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있다. EP 1 935 875 B1, 특별히 단락 [0024] 및 [0025]에 기재된 바와 같은 실시양태가 바람직하다. 바람직하게는, 반응 정지 영역은 늦어도 스트림(20)이 단계 (III)에서 처음으로 혼합 영역(3100)에 진입할 때까지는 가동된다. 반응 정지 영역(4000)에서, 이소시아네이트(4)뿐만 아니라, 본질적으로 또한 염화수소 공생성물 및 미전환 포스겐을 포함하는 반응의 조 생성물(40)은, 바람직하게는 불활성 용매 (바람직하게는 오르토-디클로로벤젠, ODB)를, 임의로는 이전에 형성되고 재순환 이소시아네이트(4)의 일부와 함께 기체 스트림(40)에 주입함으로써 신속하게 냉각된다. 바람직하게는, 조 반응 생성물(40)은 반응 정지 영역(4000)에서 기상 성분 (증기, 50) 및 액체 성분(60)으로 분리된다.

[0056] 본 발명의 방법의 한 특히 바람직한 구성에서, 반응 정지 영역(4000)에서 수득된 조 생성물은 이소시아네이트(4)를 액체 혼합물(60)로부터 단리하기 위해 동일한 기체 상 포스겐화 플랜트(100)에서 후처리된다. 이러한 경우에, 기체 상 포스겐화 플랜트(100)는 추가로

[0057] (vi) 후처리 구역(5000)

[0058] 을 포함한다.

[0059] 후처리를 위해 적합한 장치는 WO 2011/003532, 특별히 5면 19행 내지 28면 5행, 및 EP 1 371 636 B1, EP 1 371 635 B1 및 EP 1 413 571 B1, 각각의 경우에 전체 문헌에 기재되어 있다. 후처리 구역(5000)은 미전환 포스겐을 회수하고 재순환시키기 위한 (그리고 염화수소 공생성물을 제거하기 위한) 설비(5100) 및 제조된 이소시아네이트를 순수한 형태로 수득하기 위한 (그리고 임의로는 불활성 용매를 재순환시키기 위한) 설비(5200)로 나눌 수 있다. 후처리 구역은 하기에 주어진 상세한 기술 없이 도 1에 단지 개략적으로 나타나 있다. 보다 구체적으로는, 후처리 구역(5000)은 불활성 용매로 스크러빙 함으로써 반응 정지 영역(4000)으로부터의 증기(50)로부터 이소시아네이트를 제거하기 위한 스크러빙 컬럼(5110), 포스겐으로부터 염화수소 및 불활성 물질(70)의 분리를 초래하는 불활성 용매에서 흡수에 의해 스크러빙 컬럼(5110)으로부터의 증기로부터 포스겐을 회수하기 위한 포스겐 흡수 컬럼(5120), 포스겐과 불활성 용매의 분리를 위한 포스겐 탈착 컬럼(5130), 특별히 조 이소시아네이트로부터 비등점이 낮은 물질 (특별히 반응 정지 영역으로부터의 불활성 용매)의 제거를 위한 용매 컬럼(5210), 특별히 정제된 최종 생성물이 수득되도록 용매 컬럼에서 예비정제된 이소시아네이트로부터 비등점이 높은 물질 (예를 들어 폴리우레아-함유 잔류물)을 제거하기 위한 미세 정제 컬럼(5220)을 포함한다.

[0060] 후처리로부터 유래된 용매-함유 포스겐 스트림이 신선한 포스겐(1')과 함께 증발되고 포스겐 탈착 컬럼(5130)에

서 증류되게 하는 방식으로 기상 포스겐 스트림(10)을 제공하기 위한 장치(1000)를 포스겐 탈착 컬럼(5130)으로 통합하는 것이 가능하다 (도 1에 나타내지 않음). 수득된 기상 포스겐은 설비(1100)를 통해 혼합 영역에 공급되면서 제거된 불활성 용매는 바람직하게는 스크리빙 컬럼(5110) 및/또는 포스겐 흡수 컬럼(5120)으로 이송된다.

[0061] 본 발명의 방법의 단계 (I)에서 (또한 도 2 참조), 장치(1000)에서, 기상 포스겐 스트림(10)이 설비(1100)를 통해 연속적으로 혼합 영역(3100), 반응 영역(3200) 및 반응 정지 영역(4000)으로 제공되고 도입되며, 압력  $p_{10}$ 은 혼합 영역(3100)에서의 압력  $p_{3100}$ 보다 크다. 이러한 시간 동안, 아민 기체 스트림(20)의 공급은 정지된다. 바람직하게는, 단계 (I)의 수행 동안, 플랜트 구역 설비(1100), 혼합 영역(3100), 반응 영역(3200) 및 반응 정지 영역(4000)에는 불순물, 특별히, 이전의 제조 사이클에서, 가능하게는 반응의 정지으로부터의 재순환 포스겐 스트림의 결과로서 포스겐화 플랜트에 분포될 수 있거나 또는 불활성 물질로서 의도적으로 첨가될 수 있는 용매가 없다. 바람직하게는, 포스겐 기체 질량 유량  $M'(10)$ 은 단계 (I)에서 목적하는 용량에서의 연속적 제조 동안의 이후 목표 값  $M'_{목표}(10)$ 으로 이미 조정된다. 기상 포스겐 스트림(10)은, 포스겐(1)뿐만 아니라, 또한 불활성 물질(3)을 함유할 수 있다. 장치(1000)에서, 포스겐 기체 스트림(10)은 200 mbar 내지 3000 mbar의 절대 압력  $p_{30}$ 에서 200°C 내지 600°C의 온도  $T_{30}$ 으로 가열된다.  $T_{10}$  및  $p_{10}$ 에 대한 값은 설비(1100)로부터의 출구 상에서의 전체 스트림(10), 즉 적절한 경우 포스겐(1)과 불활성 물질(3)의 혼합물에 관한 것이다. 본 발명에 따라 사용 가능한 불활성 물질(3)은, 실온 및 표준 압력에서 이미 기상인 그러한 물질, 예컨대 질소, 헬륨 또는 아르곤뿐만 아니라, 또한 실온 및 표준 압력에서 액체인 불활성 유기 용매, 예를 들어 임의로는 할로겐 치환을 갖는 방향족 탄화수소, 예를 들어 클로로벤젠 또는 디클로로벤젠 (모든 이성질체, 바람직하게는 오르토-디클로로벤젠)의 증기이다. 포스겐을 회석시키기 위해 질소를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 포스겐 기체 스트림(10)에서의 불활성 물질(3)의 비율은 선행 기술에서 통상적인 방식으로 선택될 수 있다. 단계 (I)에서, 포스겐화 플랜트(100)는 포스겐 순환에 이어서 단계 (II)에서 아민 측면 상으로의 불활성 기체 유동의 증대로 가열된다.

[0062] 단계 (I)에서, 포스겐 스트림(10)에서의 포스겐은 바람직하게는 적어도 부분적으로 기체 상 포스겐화 플랜트의 후처리 구역(5000)으로부터 온다 (이전의 제조 사이클로부터 재순환 포스겐(1')). 후처리에서의 포스겐의 회수는 바람직하게는 WO 2011/003532, 특별히 5면 19행 내지 28면 5행에 기재된 바와 같이 수행된다.

[0063] 본 발명의 방법의 단계 (II)에서 (또한 도 3 참조), 불활성 기체 스트림(30)은 적어도 설비(2100)를 통해 (및 그 뒤에 혼합 영역(3100), 반응 영역(3200) 및 반응 정지 영역(4000)을 통해) 이송된다. 바람직하게는, 장치(2000) 및 설비(2100)는 불활성 기체 스트림(30)이 장치(2000)로부터 설비(2100)로 (및 그 뒤에 혼합 영역(3100), 반응 영역(3200) 및 반응 정지 영역(4000)을 통해) 이송되게 하는 방식으로 불활성화된다. 장치(2000)와 설비(2100) 사이 (그리고 설비(2100)와 혼합 영역(3100) 사이)에 존재하는 임의의 장벽 설비는 이러한 단계 동안 개방되는데, 이는 불활성 기체 스트림(30)이 증발 장치(2000) 외부로 설비(2100)로 (및 그 뒤에 혼합 영역(3100)으로) 유동할 수 있게 하기 위함이다.

[0064] 불활성화는 (a) 바람직하게는 실온 및 표준 압력에서 액체인 불활성 물질(3)을 온도  $T_3 < 200^\circ\text{C}$ 에서 장치(2000)로 도입하고 그에서 이를 가열함으로써 달성될 수 있다. 이러한 실시양태는 특별히 반응 혼합물이 반응 동안 정규 가동에서 실온 및 표준 압력에서 액체인 불활성 물질(3)의 증기로 회석되는 경우에 유리하다. 불활성 물질(3)을 액체 형태로 장치(2000)로 도입하고 이를 그에서 오직 한 번 증발시키는 것이 가능하다. 변형 (a)에서 특히 적합한 불활성 물질(3)은 불활성 용매, 예컨대 임의로는 할로겐 치환을 갖는 방향족 탄화수소, 예를 들어 클로로벤젠 또는 디클로로벤젠 (모든 이성질체, 바람직하게는 오르토-디클로로벤젠)이다. 장치(2000)에서, 불활성 물질(3)은 가열되어 (즉, 액체로서의 도입의 경우에 증발됨) 200°C 내지 600°C, 바람직하게는 200°C 내지 500°C, 보다 바람직하게는 250°C 내지 500°C의 온도  $T_{30}$ , 및 100 mbar 내지 3000 bar, 바람직하게는 150 mbar 내지 2800 mbar, 보다 바람직하게는 200 mbar 내지 2500 mbar의 절대 압력  $p_{30}$ 을 갖는 불활성 기체 스트림(30)을 수득한다. 그 결과, 장치(2000) 및 하류 설비(2100)는 가열된다. 스트림(3) 및 (30)은 화학 조성에 있어서 차이가 나지 않으나, 단지 온도 및 임의로는 압력에 있어서 차이가 난다. 장치(2000)로 도입된 스트림(3)을 가열한 후, 이는 스트림(30)으로서 지칭된다.

[0065] 또한, (b) 불활성 기체 스트림(30)을 200°C 내지 600°C, 바람직하게는 200°C 내지 500°C, 보다 바람직하게는 250°C 내지 500°C의 온도  $T_{30}$ , 및 100 mbar 내지 3000 mbar, 바람직하게는 150 mbar 내지 2800 mbar, 보다 바람직하게는 200 mbar 내지 2500 mbar의 절대 압력  $p_{30}$ 에서 장치(2000) 외부로 제공하는 것이 가능하다. 이러한

실시양태는 특별히 반응 혼합물이, 반응 동안 정규 가동에서, 실온 및 표준 압력에서 이미 기상 형태인 불활성 물질, 예컨대 질소, 헬륨 또는 아르곤으로 회석되는 경우에 유리하다. 불활성 기체 스트림(30)은 (b.1) 설비(2100)로 (및 그 뒤에 혼합 영역(3100), 반응 영역(3200) 및 반응 정지 영역(4000)을 통해) 이송될 수 있다. 불활성 기체 스트림(30)은 또한 (b.2) 장치(2000)로 (및 그 뒤에 설비(2100), 혼합 영역(3100), 반응 영역(3200) 및 반응 정지 영역(4000)을 통해) 공급될 수 있다. 변형 (b.2)에서, 또한, 장치(2000)에 추가로 도입된 불활성 기체 스트림(30)을 상기 규정된 온도 범위의 범주 내에서 가열하는 것이 가능하다.

[0066] 한 바람직한 실시양태에서, 불활성 기체 스트림(30)은 임의로는 포스젠(1)을 회석하기 위해 사용된 동일한 불활성 물질(3)로 이루어진다. 단계 (II)는 단계 (I)과 동시에 또는 그 후에 수행된다. 단계 (II)가 단계 (I) 후에 수행되는 경우에, 단계 (I)에서 설정된 포스젠 유량(10)이 단계 (II)의 수행 동안 유지된다. 사용하고자 하는 불활성 기체 스트림(30)의 최적의 유량은 가열하고자 하는 플랜트 구역의 크기에 의해 인도되고 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 용이하게 확인될 수 있다. 단계 (II)는, 단계 (III)에서의 아민 공급의 시작시, 장치(2100)가 포스젠을 함유하는 것을 방지하고, 혼합 영역(3100) 또는 반응 영역(3200)에서의 아민(2)의 응축의 발생을 방지한다.

[0067] 본 발명의 방법의 단계 (III)에서, 장치(2000)에서, 기상 아민 스트림(20)이 혼합 영역(3100)으로 설비(2100)를 통해 연속적으로 제공되고 도입된다. 여기서, 불활성 기체 스트림(30)을 유지하는 것이 바람직하다. 이는 아민(2)을 서두로부터의 기상 형태의 불활성 물질(3)로 회석함으로써 유리하게 수행되거나 (즉, 불활성 기체 스트림(30)으로서) 또는 설비(2000)에서 아민(2)과 함께 기체 상으로 (즉, 불활성 기체 스트림(30)으로) 전환된다. 이러한 실시양태에서, 아민 기체 스트림(20)은 따라서 아민(2)뿐만 아니라 불활성 물질(3)도 또한 포함한다. 장치(2000)에서, 아민 기체 스트림(20)은 100 mbar 내지 3000 mbar의 절대 압력  $p_{20}$ 에서 200°C 내지 600°C의 온도  $T_{20}$ 으로 가열된다.  $T_{20}$  및  $p_{20}$ 의 값은 전체 스트림(20), 즉 노즐 입구에서 설비(2100)에서의 노즐을 사용하는 바람직한 실시양태에서, 즉 적절한 경우 설비(2100)로부터의 출구 상에서의 아민(2)과 불활성 물질(3)의 혼합물을 기준으로 한다. 본 발명에 따라 사용가능한 불활성 물질(3)은, 포스젠의 경우에서와 같이, 실온 및 표준 압력에서 이미 기상인 그러한 물질, 예컨대 질소, 헬륨 또는 아르곤뿐만 아니라, 또한 실온 및 표준 압력에서 액체인 불활성 유기 용매, 예를 들어 임의로는 할로겐 치환을 갖는 방향족 탄화수소, 예를 들어 클로로벤젠 또는 디클로로벤젠 (모든 이성질체, 바람직하게는 오르토-디클로로벤젠)의 증기이다. 아민을 회석시키기 위해 질소를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 아민(2) 및 포스젠(1)이 모두 불활성 물질(3)로 회석되는 경우, 사용된 불활성 기체 스트림(30)이 동일한 불활성 물질인 것이 바람직하다. 이러한 불활성 물질은 바람직하게는 질소이다. 아민 기체 스트림(10)에서의 불활성 물질(3)의 비율은 선행 기술에서 통상적인 방식으로 선택될 수 있다. 단계 (III)에서, 아민(2)은 불활성 기체 스트림(30)으로 영구적으로 퍼징된 설비(2100)로 증발되며, 이지점에서 반응물 스트림으로부터 생성물 제거로의 전체 포스젠회 플랜트가 가동을 위해 준비되어야 한다. 설비(2100)로부터의 아민 기체 스트림(20)의 배출의 시간에서, 아민 노즐의 입구로부터 혼합 영역(3100)으로의 노즐을 사용하는 바람직한 실시양태에서, 과량의 포스젠, 바람직하게는 150% 이상의 포스젠이 보장되어야 한다. 설비(2100) 및 혼합 영역(3100) 및 반응 영역(3200)에서의 온도는 바람직하게는 아민(2)의 이슬점 초과의 값을 갖는다. 장치(2000) (아민 증발)에서의 압력  $p_{20}$ 은 혼합 영역(3100)에서의 압력  $p_{3100}$  초과여야 하며, 이는 바람직하게는 80 mbar (절대) 내지 2500 mbar (절대)이다. 이는 먼저 불활성 기체 스트림(30)을 (가능하게는 추가로) 첨가함으로써 아민(2)을 증발시키고, 이어서 압력을 목적하는 값  $p_{20}$ 으로 조정함으로써 달성될 수 있다. 동일한 압력  $p_{10}$  및  $p_{20}$ 을 선택하는 것이 바람직하다. 이에 따라 선택된 압력을 혼합 영역(3100)에서의 목표 압력  $p_{3100}$  보다 커야 하는데, 이는 혼합 영역(3100)으로의 기체 유동(10) 및 (20)의 충분한 유동을 보장하고 개별 반응물 노즐로의 역혼합을 확실하게 배제하기 위함이다.

[0068] 본 발명에 따라, 스트림(20)의 조성 및 질량 유량은, 혼합 영역(3100)에서, 포스젠(1)이 아민(2)의 1급 아미노기에 대해 화학량론적 과량으로 존재하도록 스트림(10)의 조성 및 질량 유량에 매칭된다. 바람직하게는, 아민의 1급 아미노 기를 기준으로 과량의 포스젠은 이론의 150% 내지 400%, 보다 바람직하게는 이론의 160% 내지 350%, 가장 바람직하게는 이론의 170% 내지 300%이다. 이론적으로, 포스젠 1 몰은 아미노 기 1 몰과 반응하며, 이는 포스젠 2 몰이 이론적으로 디아민 1 몰과 반응함을 의미한다.

[0069] 아민 기체 스트림(20)의 질량 유량은 연속적으로 또는 단계적으로, 바람직하게는 연속적으로, 목적하는 목표 값  $M'_{목표}(20)$ 으로 증가한다. 바람직하게는, 이러한 증가는 목적하는 목표 값  $M'_{목표}(20)$ 의 80% 이상에 12 시간 미만, 바람직하게는 6 시간 미만, 보다 바람직하게는 3 시간 미만, 가장 바람직하게는 1 시간 미만 내에 도달하게 하는 방식으로 달성된다. 이는 혼합 영역(3100)으로의 입구의 지점에서 포스젠, 아민 또는 포스젠/아민 혼

합물의 난류 역혼합을 방지한다.

[0070] 2개 이상의 반응 영역(3200)이 병렬로 가동되어야 하는 경우에, 이들을 상기 기재된 바와 같이 연속하여 시동하는 것이 바람직하다. 제2 시스템의 치수 (예컨대 HCl 흡수, 포스겐 흡수, 임의의 용매 후처리 또는 배기기체 처리)는 수득된 기상 공생성물 및 임의의 부산물 (특별히 염화수소 공생성물)이 시동 동안 문제 없는 방식으로 추가로 흡수되고 가공될 수 있게 하여야 한다.

[0071] 두 질량 유량, M'(10) 및 M'(20)이 그의 개별 목표 값에 도달하자마자, 기체 상 포스겐화 플랜트(100)는 선행 기술로부터 공지된 방법에 의해 추가로 가동될 수 있다. 바람직하게는, 이러한 목적을 위해, 제조된 반응 혼합물은, 역혼합을 피하면서, 바람직하게는 200°C 내지 600°C의 온도 및 80 mbar 내지 2500 mbar의 절대 압력에서 0.05 내지 15 초의 평균 접촉 시간 내에, 단열 또는 등온 방식으로, 바람직하게는 단열 방식으로, 연속적으로 반응 영역을 통해 인도되고 그에서 목적하는 이소시아네이트(4)를 포함하는 기상 공정 생성물로 전환된다. 적합한 실시양태는 EP 2 196 455 B1 및 EP 1 935 876 B1에 기재되어 있다.

[0072] 반응 정지 영역(4000)에서, 반응 영역(3200)으로부터 배출된 기상 공정 생성물(40)은 신속하게 냉각된다. 이는 바람직하게는 온도가 이소시아네이트(4)의 비접 미만에서 및 전환된 아민에 상응하는 카르바모일 클로라이드의 분해 온도 초과에서 유지되는 불활성 용매와 접촉시킴으로써 달성된다. 적합한 실시양태는 EP 1 935 875 B1에 기재되어 있다. 이러한 단계에서 응축되지 않은 임의의 이소시아네이트(4)는 바람직하게는 스크러빙 액체로 스크러빙함으로써 반응 정지 영역에 잔류하는 기체 혼합물로부터 제거되고 바람직하게는 반응 정지 영역(4000)에서 수득된 응축물(60)과 합쳐진다. 한 적합한 실시양태는 EP 1 935 875 B1, 특별히 단락 [0024] 및 [0025]에 기재되어 있다.

[0073] 그 후에, 목적하는 이소시아네이트(4)는 이에 따라 수득된 조 액체 공정 생성물로부터 종류에 의해 단리된다. 적합한 실시양태는 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있고, 예를 들어 WO 2013/139703, EP 1413 571 B1, EP 1 371 635 B1, EP 1 371 636 B1에 기재되어 있다.

[0074] 모든 반응물 경로가 동시에 작동 시작되는 경우, 상기 기재된 문제가 발생할 수 있다. 포스겐은 설비(2100) (바람직하게는 아민 노즐)로 유동할 수 있고 차단물, 상부 소부된 폴리우레아 등을 초래할 수 있다. 또한, 포스겐의 양은 적어도 간단히 연속적 제조에서 네임플레이트 용량에서 요망되는 파량의 포스겐보다 유의하게 아래에 있으며, 이는 다시 부산물을 발생시키는데, 이는 유동 평형이 방해받고 제어되지 않는 혼합이 존재하기 때문이다. 반응 공간에서의 반응물의 체류 시간은 두 반응물 스트림 모두가 동시에 개방되는 경우에 방해받는다.

[0075] 따라서, 본 발명의 절차는 기체 상 포스겐화의 시동 절차에 대해 다음의 이점을 발생시킨다:

[0076] i) 설비(2100) (바람직하게는 아민 노즐)를 세정하기 위해 플랜트를 운전정지시켜야 함으로 인한 설비(2100) (바람직하게는 아민 노즐)에서 및 혼합 영역(3100)에서의 차단물의 회피 및 이에 따라 다중 시동을 위한 임의의 요건의 회피.

[0077] ii) (i)의 결과로서, 에너지의 절감.

[0078] iii) 상부 소부된 물질 및 침착물의 발생으로 인한 반복된 운전정지 및 재시작에 대한 필요성이 존재하지 않음으로 인한 플랜트의 생산성의 증가.

[0079] iv) 포스겐화 플랜트(100) 상에서의 열 응력이 시동 가동에서의 감소에 의해 저하됨으로 인한 플랜트 신뢰도의 증가.

[0080] v) 상대 수율에 있어서의 증가에 의해 수반된, 감소된 부산물 형성 및 생성물 상에서의 단축된 열 응력.

[0081] vi) 공정의 온스트림 시간의 연장에 의해 수반된, 장비에서의 (예를 들어 장치(2000) 및 설비(2100)에서 또는 반응의 정지 전 반응 영역에서의) 침전물, 상부 소부된 물질 및 차단물의 회피 또는 감소.

[0082] vii) 장비의 세정 후 더 낮은 수준의 폐기물 (예를 들어 제거하고자 하는 폴리우레아의 더 적은 양).

[0083] viii) 반복된 열등한 시동 및 운전정지의 결과로서 발생할 수 있는 오프-스팩 물질의 회피. 이러한 열등한-품질 시동 물질은 따라서 양호한-품질 폴리이소시아네이트로 절단되거나 또는 심지어 최악의 경우에 소각될 필요가 없다.

[0084] 따라서, 본 발명의 방법은, 포스겐(1)의 아민 기체 스트림(20)으로의 역혼합을 포함으로써, 기체 상 포스겐화 플랜트의 시동 및 공업적으로 아주 매끄러운 방식으로 형성된 조 이소시아네이트의 후속 후처리와 함께 감소된

또는, 이상적인 경우에, 0의 휴지시간과 직접적으로 높은 최종 생성물 품질을 가능하게 한다.

#### [0085] 실시예

[0086] ppm 또는 % 단위의 내용물 수치는 물질의 개별 물질/스트립의 총 질량을 기준으로 한 질량부이다.

[0087] "작동 중" 기체 상 제조 플랜트(100)를 사용한 (즉 시동의 완료시) TDI의 제조를 위한 일반적인 조건

[0088] (또한 도 1 (간소화한 다이어그램) 참조)

[0089] TDA(2)를 아민 증발기(2000)에서 질소(3)와 함께 연속적으로 증발시켰다. 이에 따라 수득된 12 t/h의 기상 TDA(2)를 함유하는 아민 기체 스트립(20)을 포스겐화 반응기(3000)를 향해 그의 말단에 존재하는 아민 노즐을 갖는 도관(2100)을 통해 포스겐화 반응기(3000)로 연속적으로 주입하였다. 증발기(2000)로부터의 출발로부터 아민 노즐로부터의 출구까지의 TDA 스트립(20)의 체류 시간은 5 초였다. 동시에, EP-A-1 362 847에 개시된 바와 같이 사용되는 포스겐 정류기를 통해, 61 t/h의 기상 포스겐 스트립(10)이 포스겐화 반응기(3000)로 연속적으로 주입되었다. 사용된 포스겐은 신선한 포스겐(1')과 후처리 구역(5000)에서 회수된 포스겐(1")의 혼합물이었다. 이러한 경우에, 두 반응물은 잘 혼합되었고, 역혼합은 없었다. 노즐의 입구에서의 기상 TDA 스트립(20)의 온도는 380°C였다 (TDA는 노즐 입구로의 공급에서 이러한 온도에서 약 1 초의 체류 시간을 가졌다). 기상 포스겐(10)은 이것이 포스겐 정류기에서 나올 때 320°C의 온도를 가졌으며, 마지막 포스겐 파열기와 포스겐 정류기 사이에서 고온의 포스겐의 체류 시간은 2 초였다. 스트립(10)과 (20)의 기상 혼합물은 기체 상 반응기(3000)에서 8 초의 체류 시간을 가졌고 1692 mbar의 절대 압력에서 반응하여 기체 반응 혼합물(40)을 생성하였다. 하류 반응 정지 영역(4000)은 2-단계 "肯칭"을 포함하였으며, 이 경우 기상 반응 혼합물(40)은 오르토-디클로로벤젠 (ODB)에서 분사에 의해 168°C로 냉각되었으며, 즉 이는 응축되었고 조 TDI와 ODB의 혼합물(60)이 저부 용기(4100)에서 수집되었다. 과량의 포스겐, 반응에서 형성된 염화수소 및 불활성 물질은 이러한 조건 하에 내부 구조물에 의해 동반 TDI의 감소와 함께 저부 용기(4100)로부터 매우 실질적으로 탈기되었다. 이러한 잔류 공정 기체 스트립(50)은 WO 2011/003532, 11면 24 내지 25행에 기재된 바와 같이 후처리되어(5100) 동반 TDI, 포스겐 및 염화수소가 회수되었다. 저부 용기(4100)로부터의 혼합물(60)은 EP 1 413 571 B1에 기재된 바와 같이 후처리되어(5200) 15.6 t/h의 질량 유량으로 TDI(4)를 생성하였다.

[0090] 이러한 방식으로 제조된 TDI(4)는 전형적으로 > 99.97%의 순도 (기체 크로마토그래피, GC), < 5 ppm의 ODB의 잔류 용매 함량 (GC), < 10 ppm의 가수분해성 염소의 잔류 염소 함량 (ASTM D4663에 따른 적정), < 5 ppm의 결합 염소의 산도 (ASTM D5629에 따른 적정)를 가졌고, 하젠(Hazen) 수로서 측정된 색 수는 < 15였다 (DIN EN ISO 6271에 따라 결정됨).

#### [0091] 비교 실시예 1: 포스겐(1) 전에 아민(2)을 공급하는 기체 상 포스겐화 플랜트(100)의 시동

[0092] 기체 상 포스겐화 플랜트(100)를 상기 기재된 바와 같이 가동시켰다. 운전정지 후, 플랜트를 다음과 같이 재시작하였다: 아민 증발기(2000) 및 아민 노즐을 포함하는 도관(2100)에 질소 기체 스트립(30)을 충전하였으며, 설정 온도는 380°C였다. 포스겐화 반응기(3000)에는 반응물 및 생성물이 없었고 고온의 질소(30)로 불활성화하였다. 아민 증발기(2000)에서의 아민 증발을 시작하고, TDA를 300°C에서 증발시키고, 추가의 열 교환기에서 410 °C로 가열하고 기상 TDA(20)로서 1683 mbar의 절대 압력에서 아민 노즐을 통해 포스겐화 반응기(3000)로 주입하였다. 45 분의 계획된 시동 기간 동안 포스겐화 반응기(3000)로 도입된 TDA(2)의 양은 0 t/h로부터 12 t/h로 연속적으로 증가시켜야 했다. 아민 공급의 시작 후 5분에, 포스겐 기체 스트립(10)을 반응기 유입구에서 61 t/h의 질량 유량, 320°C의 온도 및 1683 mbar의 절대 압력에서 포스겐화 반응기(3000)로 주입하였다. 20 분 후, TDA 기체 스트립(20) 및 포스겐 기체 스트립(10) 반응물의 포스겐화 반응기(3000)로의 입구와 저부(4100)로부터의 증기 기체 출구 사이의 압력 차이가 정상 가동에서의 10 mbar보다는 1000 mbar 초과로 신속하게 상승하였고, 포스겐(1) 및 TDA(2)를 증발시키는데 필요한 증발 에너지가 더 이상 오를 수 없었기 때문에 플랜트는 운전정지시켜야 했다. 포스겐 및 TDA 공급을 운전정지시킴으로써 시동을 종결하였다. 포스겐화 플랜트를 개방한 후, 저부(4100)에서 TDA 및 폴리우레아로 차단된 데미스터 및 켄칭(4000)에서 큰 면적에 걸쳐 침착물로 피복된 표면이 발견되었다.

#### [0093] 비교 실시예 2: 아민(2) 및 포스겐(1)을 동시 공급하는 기체 상 포스겐화 플랜트(100)의 시동

[0094] 기체 상 포스겐화 플랜트(100)를 상기 기재된 바와 같이 가동시켰다. 운전정지 후, 플랜트를 다음과 같이 재시작하였다: 아민 증발기(2000) 및 아민 노즐을 포함하는 도관(2100)에 질소 기체 스트립(30)을 충전하였으며, 설정 온도는 380°C였다. 포스겐화 반응기(3000)에는 반응물 및 생성물이 없었고 고온의 질소(30)로 불활성화하였다. 아민 증발기(2000)에서의 아민 증발을 시작하고, TDA를 300°C에서 증발시키고, 추가의 열 교환기에서 410

℃로 가열하고 기상 TDA(20)로서 1683 mbar의 절대 압력에서 아민 노즐을 통해 포스겐화 반응기(3000)로 주입하였다. 45 분의 계획된 시동 기간 동안 포스겐화 반응기(3000)로 도입된 TDA(2)의 양은 0 t/h로부터 12 t/h로 연속적으로 증가시켜야 했다. 아민 노즐을 통한 포스겐화 반응기(3000)로의 TDA 기체 스트림(20)의 통과와 동시에, 포스겐 공급을 개방하고 포스겐 기체 스트림(10)을 반응기 유입구에서 61 t/h의 질량 유량, 320℃의 온도 및 1691 mbar의 절대 압력으로 포스겐화 반응기(3000)로 주입하였다. 45 분의 시동 시간 후 플랜트를 가동의 정상 모드로 가동시킬 수 있었다. 5 일 후, TDA 기체 스트림(20) 및 포스겐 기체 스트림(10) 반응물의 포스겐화 반응기(3000)로의 입구와 저부(4100)로부터의 증기 기체 출구 사이의 압력 차이가 정상 가동에서의 10 mbar 보다는 793 mbar로 상승하였고, 포스겐(1) 및 TDA(2)를 증발시키는데 필요한 증발 에너지가 가까스로 오를 수 있었기 때문에 플랜트는 운전정지시켜야 했다. 플랜트의 운전정지 및 개방 후, 심한 폴리우레아-함유 침착물이 아민 노즐의 입구에서, 반응기 공간의 표면을 따라, 그리고 켄칭의 표면 상에서 발견되었다.

[0095] 비교 실시예 3: 아민(2) 전에 포스겐(1)을 공급하였으나, 아민 공급 설비를 불활성 기체 스트림(30)으로 불활성화하지 않은 기체 상 포스겐화 플랜트(100)의 시동

[0096] 반응 정지 영역(4000)으로부터의 증기(50)의 후처리(5100)로부터 재순환 포스겐(1")을 320℃의 온도에서 포스겐화 반응기(3000), 반응 정지 영역(4000)을 통해, 후처리로 다시 작동시킴으로써 포스겐의 순환을 생성하였다. 반응 정지 영역(4000)에서, 이러한 시간 동안, 반응 혼합물(40)의 유동 방향에서 오직 제2 켄칭만이 가동 중이었으며, 그 결과 포스겐 스트림이 냉각되었다. 이러한 포스겐 회로에서, 61 t/h의 포스겐이 순환되었다 (단계 (I)). 이러한 시간 동안, 아민 증발기(2000) 및 아민 노즐을 포함하는 도관(2100)에는 질소 기체 스트림(30)이 펴징되지 않았다. 포스겐화 반응기(3000)가 320℃로 가열되자마자, 질소와 함께 220℃로 예열된 액체 TDA(2)를 아민 증발기(2000)로 흐르게 하고, 그에서 열 교환기의 도움으로 300℃에서 이를 증발시키고, 이어서 추가의 열 교환기로 이를 410℃로 가열함으로써 아민 증발을 시작하였다 - 아민 노즐을 포함하는 도관(2100)을 사전에 질소 기체 스트림(30)으로 펴징하지 않음. 이에 따라 수득된 TDA 스트림(20)을 1654 mbar의 절대 압력에서 아민 노즐을 통해 포스겐화 반응기(3000)로 주입하였다 (단계 (III)). 기체 상 포스겐화 플랜트의 시동 동안 (즉 아민 질량 유량이 M'목표(2)에 도달할 때까지, 이는 45 분 후에 일어남) 포스겐화 반응기(3000)로 도입된 TDA(2)의 양은 0 t/h로부터 12 t/h로 연속적으로 증가하였으며, 시동의 종료에서 포스겐화 반응기(3000)에서의 가동 압력은 1641 mbar (절대)였다. 반응 혼합물(40)의 유동 방향에서의 제1 켄칭은, TDA 기체 스트림(20)이 시동 동안 포스겐화 반응기(3000)의 방향에서 처음으로 아민 노즐에서 나오기 직전에 가동시켰다. 플랜트의 시동 후 소모된 포스겐은 신선한 포스겐(1')과 후처리에서 회수된 포스겐(1")의 혼합물에 의해 대체되었다. 60 분 후, 15.6 t/h의 TDI(4)가 후처리 단계의 마지막 증류 컬럼에서 나왔다.

[0097] 시동 후, 아민 증발(2000)과 포스겐화 반응기(3000) 사이의 압력 차이는 추가로 더 증가하였다. 3 시간 후, 아민 노즐에서의 가동 압력이 2.5 bar (절대)로 상승하였기 때문에 포스겐화 반응기(3000)는 운전정지되어야 했다. 플랜트의 운전정지 및 개방 후, 까맣게 탄 잔류물이 아민 노즐의 출구 오리피스에서 그리고 아민 노즐에 도달하는 파이프라인에서 발견되었다. 이는 시동 상 동안 포스겐의 설비(2100)로의 역류에 기인할 수 있었으며, 이는 아민 노즐의 출구 오리피스를 차단하는 TDI 침착물을 형성하였다.

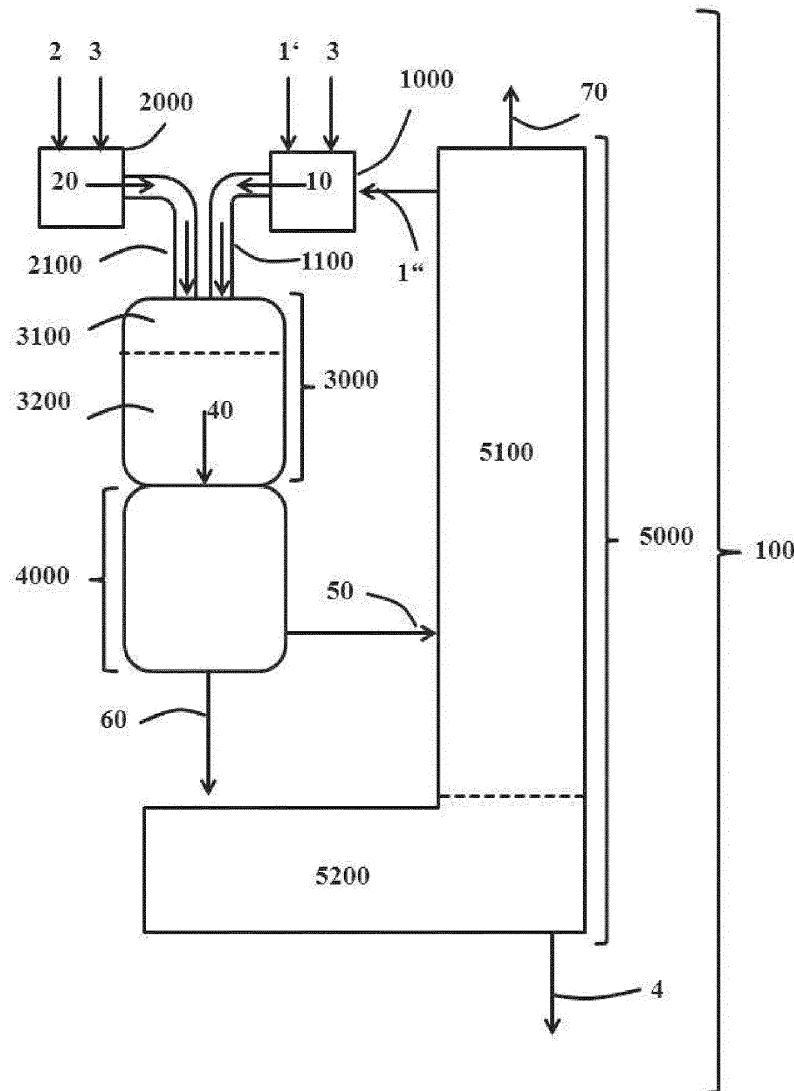
[0098] 실시예 4 (본 발명)

[0099] 절차는 포스겐화 반응기(3000)를 320℃로 가열하자마자, 아민 증발기(2000) 및 아민 노즐을 포함하는 도관(2100)에 고온의 질소(30)를 펴징하였으며, 설정 온도는 380℃였음 (단계 (II))을 제외하고는 실시예 3에 기재된 바와 같았다. 60 분 후, 15.6 t/h의 TDI(4)가 후처리의 마지막 증류 컬럼(5200)에서 나왔다.

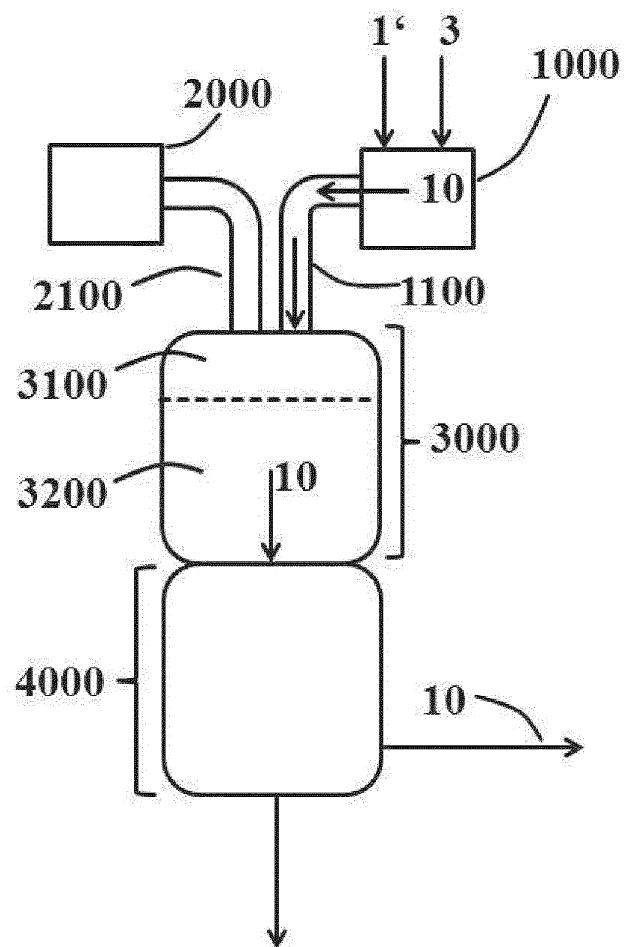
[0100] 이러한 절차에서, 플랜트(100)가 최대 1년 초과의 긴 기간에 걸쳐 작동될 수 있도록 시동 상 동안 아민 노즐의 차단 및 포스겐화 반응기(3000)에서의 침착물의 형성이 방지되었다. 원치 않는 부산물, 예컨대 폴리우레아 등의 형성은 유의하게 감소하였고, 시동 물질과 높은 순도의 TDI의 이후 블렌딩은 생략될 수 있었다.

도면

도면1



도면2



## 도면3

