



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0137545
(43) 공개일자 2016년11월30일

- (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 10-2016-7026207
- (22) 출원일자(국제) 2015년03월24일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년09월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/056183
- (87) 국제공개번호 WO 2015/144658
국제공개일자 2015년10월01일
- (30) 우선권주장
14162003.9 2014년03월27일
유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
코베스트로 도이칠란트 아게
독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
- (72) 발명자
크나우프, 토마스
독일 41542 도르마겐 발크하이머 스트라쎬 89
라우쉬, 안드레아스 카를
독일 41564 카르스트 루빈베크 17
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 안철균

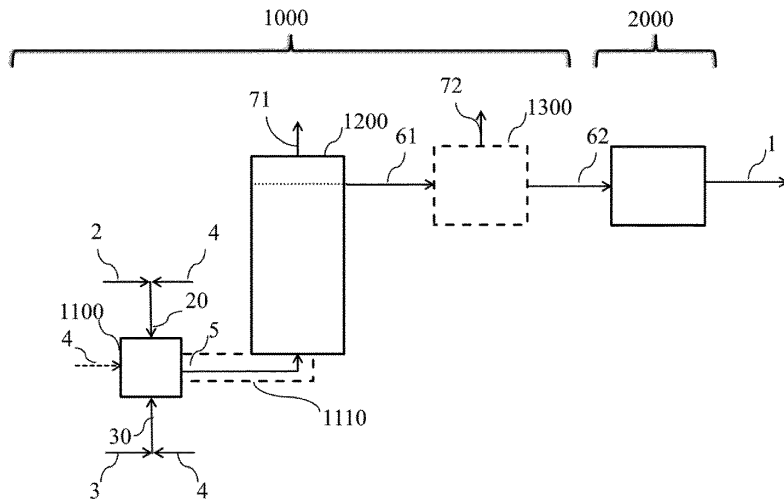
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 이소시아네이트의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 방법의 활성화 (시동) 및 불활성화 (정지) 동안 반응 구역에서 장치 내의 침착물 형성에 기인하는 문제가 가공 수단에 의해, 특히 방법의 결정적인 시동 및 정지 단계 동안 포스겐화 아민에 대한 과량의 포스겐의 존재를 보장함으로써 방지될 수 있는, 상응하는 아민의 포스겐화에 의한 이소시아네이트의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01J 2219/00033 (2013.01)

(72) 발명자

브요에른달, 카를레스

독일 24613 아우크루크-비켄 베케레더 3

에홀레르스, 마티아스

독일 25709 마르네 베이 덴 부헨 15

플라텐, 페터

독일 47829 크레펠트 후수머 베크 59

알바레츠 헤레로, 카를로스

스페인 이-43007 타라고나 아브그다. 제이. 안토니
오 아이 구아르디아스 76

무노츠 벨라스코, 프란치스코

스페인 이-43480 타라고나 빌라 세카 티란트 로 블
랑크 넘버 23

명세서

청구범위

청구항 1

상응하는 아민(2)을, 목표 온도 $T_{\text{목표}}$ 에서,

(a) 아민(2), 포스겐(3) 및 불활성 용매(4)의 혼합을 위한 혼합 대역(1100) 및

(b) 혼합 대역(1100)의 하류에 배열된 반응 대역(1200)

을 포함하는 반응 구역(1000) 내에서 불활성 용매(4) 중에서 포스겐(3)과 반응시킴으로써 이소시아네이트(1)를 제조하며, 여기서,

(A) 연속적 제조의 시동 단계,

(B) 연속적 제조 단계 및

(C) 연속적 제조의 정지 단계

를 연속하여 진행시키고,

단계 (A)에서는,

(I) 먼저 혼합 대역(1100) 및 반응 대역(1200)을 적어도 부분적으로,

(i) 단지 불활성 용매(4)로 충전시키고, 이어서 $T_{\text{목표}}$ 로 가열하고, 이어서, 바람직하게는 추가의 불활성 용매(4)와 함께, 아민(2) 없이 포스겐(3)으로 추가로 충전시키거나;

또는

(ii) 아민(2) 없이 불활성 용매(4) 및 포스겐(3)으로 충전시키고, 이어서 $T_{\text{목표}}$ 로 가열하고;

(II) 단지 단계 (A) (I) 후에, 혼합 대역(1100)을 통해 아민(2) 및 또한 추가의 포스겐(3) 및 추가의 불활성 용매(4)를 반응 대역(1200)에 연속 공급하고;

또한, 단계 (C)에서는, 먼저 단지 아민(2)의 공급을 종료함으로써 연속적 제조를 정지시키며, 포스겐(3) 및 불활성 용매(4)의 연속적 공급은 여전히 계속하는 것인,

이소시아네이트(1)의 연속적 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 혼합 대역(1100)과 반응 대역(1200) 사이에 추가의 지연 장치(1110)가 존재하는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응 대역(1200)이 카르바모일 클로라이드의 절단을 위한 하류 장치(1300)를 갖는 것인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (C) 후에,

반응 구역(1000)으로부터 포스겐(3)을 치환하는 단계 (D)를 진행시키고, 이것이 먼저 단지 포스겐(3)의 공급을 종료하며, 불활성 용매의 연속적 공급은 여전히 계속함으로써 수행되는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, $T_{\text{목표}}$ 가 80°C 내지 130°C, 보다 바람직하게는 95°C 내지 115°C인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (A) (I)에서, 포스겐(3) 및 불활성 용매(4)의 총 질량을 기준으로 하여, 0.5% 내지 20%, 보다 바람직하게는 1% 내지 10%의 포스겐(3)의 질량비가 확립되는 것인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 A (I)가, 이 단계의 종료시, 불활성 용매(4) 중의 포스겐(3)과 아민(2)의 반응에 이용가능한 반응 대역(1200)의 내부 부피의 50 부피% 이상, 바람직하게는 80 부피% 이상, 보다 바람직하게는 99 부피% 이상, 가장 바람직하게는 100 부피%가 아민(2), 포스겐(3) 및 불활성 용매(4)의 혼합물로 충전되는 방식으로 수행되는 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (C)에서, 포스겐(3) 및 불활성 용매(4)의 공급이 시간 기간 t_c 동안 여전히 계속되며, 여기서 시간 기간 t_c 는, 불활성 용매(4) 중의 포스겐(3)과 아민(2)의 반응에 이용가능한 반응 대역(1200)의 내부 부피가, 바람직하게는 불활성 용매(4) 중의 포스겐(3)의 용액(30) 형태의, 포스겐(3) 및 불활성 용매(4)에 의해 0.1회 내지 10회, 바람직하게는 1회 내지 5회 진행 통과되도록 선택되는 것인 방법.

청구항 9

제4항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (D)에서, 포스겐(3)의 공급이 종료된 후, 불활성 용매(4)가 시간 기간 t_D 동안 여전히 연속적으로 공급되며, 여기서 시간 기간 t_D 는, 불활성 용매(4) 중의 포스겐(3)과 아민(2)의 반응에 이용가능한 반응 대역(1200)의 내부 부피가, 불활성 용매(4)에 의해 0.1회 내지 10회, 보다 바람직하게는 1회 내지 5회 진행 통과되도록 선택되는 것인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (A) (II)에서 아민 및 포스겐 반응물의 농도 및 질량 유량이, 혼합 대역(1100)에서, 단계 A (I)에서 초기에 충전된 불활성 용매(4), 포스겐(3) 및 아민(2)의 혼합물의 완전한 치환 후, 1.1:1 내지 30:1, 보다 바람직하게는 1.25:1 내지 3:1의 포스겐 대 1급 아미노 기의 몰비가 확립되도록 선택되는 것인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 아민(2)이 메틸렌디페닐디아민, 폴리메틸렌폴리페닐폴리아민, 메틸렌디페닐디아민과 폴리메틸렌폴리페닐폴리아민의 혼합물, 톨릴렌디아민, 크실릴렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 이소포론디아민 및 나프틸디아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 아민(2)이 메틸렌디페닐디아민 또는 메틸렌디페닐디아민과 폴리메틸렌폴리페닐폴리아민의 혼합물 또는 톨릴렌디아민인 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 아민(2)이 메틸렌디페닐디아민 또는 메틸렌디페닐디아민과 폴리메틸렌폴리페닐폴리아민의 혼합물인 방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 아민(2)이 톨릴렌디아민인 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 불활성 용매(4)가 모노클로로벤젠, 디클로로벤젠, 디옥산, 톨루엔, 크실렌, 메틸렌 클로라이드, 퍼클로로에틸렌, 트리클로로플루오로메탄 및 부틸 아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 공정의 시동 및 정지 동안 반응 구역에서 장치 내의 침착물 형성에 기인하는 문제를 화학 공학적 수단에 의해, 특히 공정의 결정적인 시동 및 정지 단계 동안 포스겐화되는 아민에 대한 과량의 포스겐의 보장에 의해 방지하는, 상응하는 아민의 포스겐화에 의한 이소시아네이트의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 상응하는 아민을 포스겐과 반응시키는 것에 의한 폴리이소시아네이트의 산업적 규모의 제조는 오랫동안 선행 기술로부터 공지되어 왔고, 여기서 반응은 기체 또는 액체 상에서, 또한 배치식 또는 연속식으로 수행된다 (W. Siefken, Liebigs Ann. 562, 75-106 (1949)). 1급 아민 및 포스겐으로부터의 유기 이소시아네이트의 제조 방법에 대한 다수의 설명이 이미 존재한다 (예를 들어, 문헌 [Ullmanns Encyklopaedie der technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 4th ed. (1977), volume 13, p. 351 to 353], 및 [G. Wegener et al., Applied Catalysis A: General 221 (2001), p. 303-335, Elsevier Science B.V.] 참조). 방향족 이소시아네이트, 예를 들어 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트 (MMDI - "단량체 MDI"), 폴리메틸렌 폴리페닐렌 폴리이소시아네이트 (MMDI 및 고급 동족체의 혼합물, PMDI, "중합체 MDI") 또는 톨릴렌 디이소시아네이트 (TDI), 및 지방족 이소시아네이트, 예를 들어 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI) 또는 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI) 둘 다 전반적으로 사용된다.

[0003] 현대의 폴리이소시아네이트의 산업적 규모의 제조는 연속적이고, 반응은 EP 1 616 857 B2에 기재된 바와 같이 단열 포스겐화로서 수행된다. 반응기 내의 원치않는 침착물 및 부산물은 반응 온도 및 압력의 정확한 선택에 의해 방지된다. 혼합 공간에서는, 1급 아미노 기에 대한 몰 과량의 포스겐이 보장되어야 한다. 3단 포스겐화 라인이 EP 1 873 142 B1에 기재되어 있으며, 여기서 동적 혼합기인 제1단 및 제1 포스겐화 반응기인 제2단 사이의 압력은 동일하게 유지되거나 상승되고, 제3단에서는, 포스겐 제거 장치에서, 압력이 제2단에 비해 더 낮다.

[0004] WO 2013/029918에는, 상응하는 아민을 포스겐과 반응시키는 것에 의한 이소시아네이트의 제조 방법에 기재되어 있고, 이는 또한 임의의 문제 없이 플랜트 상에서 상이한 로드로 수행될 수 있고, 또한 보다 특별하게는 부분적 로드 범위 내에서 플랜트를 진행시키는 경우에도, 아민에 대한 포스겐의 비율을 증가시킴으로써 또는 하나 이상의 불활성 물질을 포스겐 및/또는 아민 스트림에 첨가함으로써, 혼합 및/또는 반응이 각 경우에 최적화된 체류 시간 윈도우 내에서 진행된다고 언급된다. 상기 발명의 방법은, 일정한 생성물 및 공정 품질로 상이한 로드에서 기존 플랜트의 작업을 가능하게 하는 것이다. 이는 상이한 공칭 용량을 갖는 여러 플랜트의 제공을 생략하는 것이다.

[0005] 상기 출원은, 포스겐화의 필수적 파라미터, 예컨대 특히 개개의 장치 내의 공동 반응물의 체류 시간이 공칭 용량에서 제조 플랜트의 작업에 대해 최적화되며, 이는 플랜트가 공칭 용량에 비해 더 낮게 작업되는 경우에는 수율 및 생성물 순도에 있어 문제를 초래할 수 있음을 교시한다 (페이지 2 라인 20 내지 36 참조). 부분적 로드 (즉, 공칭 용량에서의 작업에 비해 감소된 아민 유량)에서도 최적화된 (좁은) 체류 시간 윈도우를 달성하기 위해, 포스겐 스트림 및/또는 불활성 분획을, 바람직하게는 모든 성분들의 총 유량이 공칭 용량에서의 것에 본질적으로 상응하는 방식으로 (페이지 6 라인 4 내지 8 참조) 증가시키는 것이 제안되었다 (페이지 3 라인 5 내지 19 참조). 상기 출원은, 페이지 2에서 청구된 발명의 배경기술의 기재에서 시동 및 정지 작업을 언급하고 있으나, 비-작업 제조 플랜트 (즉, 아민 유량 및 포스겐 유량이 0임)가 가장 유리하게 공칭 용량의 요망되는 작업 상태에 놓이게 하는 특정 조치에 대한 임의의 기술적 교시나 작업 제조 플랜트가 가장 유리하게 정지되게 하는 (즉, 아민 유량 및 포스겐 유량이 0임) 특정 조치에 대한 임의의 기술적 교시는 개시하고 있지 않다. 상기 출원에 개시된 기술적 수단 (즉, 포스겐 유량 및/또는 불활성 분획의 증가)은, 단지, 공칭 용량에 비해 더 낮은 제조 플랜트의 작업 (즉, 아민 유량이 0보다 현저히 더 큼)의 문제, 및 공칭 용량으로 작업되는 플랜트가 공칭 용량에 비해 더 낮은 작업으로 어떻게 유리하게 전환될 수 있는지의 문제에 대해서만 고려된 것이다 (실시에 참조). 상기 문헌은 시동 작업에서의 개개의 스트림의 시동 또는 정지 작업에서의 개개의 스트림의 정지에 대한 순서는 다루고 있지 않다.

[0006] 포스겐화 라인으로부터의 반응 산출물은 EP 1 546 091 B1에 기재된 바와 같이 후처리(workup)될 수 있다. 반응 생성물의 후처리는 증발기, 바람직하게는 강하-필름 증발기에서 수행되며, 여기서는 포스겐 및 HCl이 온화하

게 증발된다.

- [0007] US 5 136 087 (B)에는 마찬가지로, 포스겐화 플랜트에서의 용매 회수로부터 유래될 수 있는 불활성 용매 증기에 의한 포스겐화의 반응 혼합물로부터의 포스겐의 제거가 기재되어 있다.
- [0008] 용매 제거 및 회수에 대한 하나의 가능한 실시양태는 EP 1 854 783 A2에 기재되어 있다. 먼저, 용매 중에 용해된 상응하는 아민을 포스겐과 반응시킴으로써 얻어진 디페닐메탄 시리즈의 디- 및 폴리이소시아네이트 (MDI)로부터 염화수소 및 과량의 포스겐을 제거하고, 이어서 이러한 조 용액의 이소시아네이트 및 용매로의 증류 분리를 수행한다. 용매를 공정으로 재순환시켜 폴리이소시아네이트 제조의 공급원료의 용액을 제조한다. 용매로서 모노클로로벤젠을 사용한 MDI의 제조의 경우, 이러한 증류 분리는 유리하게는, 조 이소시아네이트 용액을 2 단계로 후처리하여, 이소시아네이트-함유 스트림의 증량을 기준으로 하여, 95 증량% 이상의 이소시아네이트를 함유하는 저부 생성물을 얻고, 이어서 추가의 단계에서 이 저부 생성물로부터 저비점 비등물을 제거하는 방식으로 수행될 수 있다. 제1 단계에서, 조 이소시아네이트 용액 중에 존재하는 용매의 60% 내지 90%를, 바람직하게는 600 내지 1200 mbar의 절대 압력 및 110℃ 내지 170℃의 저부 온도에서 플래쉬 증류에 의해 제거하고, 증기를 5 내지 20개의 플레이트 및 10% 내지 30% 환류액을 갖는 증류 컬럼에서 후처리하여, 용매-함유 스트림의 증량을 기준으로 하여, < 100 ppm, 바람직하게는 < 50 ppm, 보다 바람직하게는 < 20 ppm의 디이소시아네이트 함량을 갖는 용매-함유 스트림을 달성한다. 제2 단계에서, 남아있는 용매를, 60-140 mbar의 압력 (절대압) 및 130℃ 내지 190℃의 저부 온도에서 저부 생성물 중의 1 증량% 내지 3 증량%의 잔류물 함량까지 제거한다. 마찬가지로 증기를 5 내지 20개의 플레이트 및 10% 내지 40% 환류액을 갖는 증류 컬럼에서 후처리하여, 용매-함유 스트림의 증량을 기준으로 하여, < 100 ppm, 바람직하게는 < 50 ppm, 보다 바람직하게는 < 20 ppm의 디이소시아네이트 함량을 갖는 용매-함유 스트림을 달성할 수 있거나, 또는 이 스트림을, 응축 후, 공급물로서 제1 증류 단계로 다시 재순환시킨다. 동일한 방식으로, 후속 단계에서 제거된 증류물 스트림을 공급물로서 제1 증류 단계로 다시 재순환시킬 수 있다.
- [0009] 주어진 적합한 증류 디자인에서, 재순환된 용매는 상기 언급된 디이소시아네이트 함량을 갖는다. 추가로, 적합한 기술적 수단의 사용을 통해, 예를 들어, 신선한 또는 재순환된 용매로 켄칭 (분무)함으로써, 또는 미스트 제거기, 배플 플레이트 또는 히드로사이클론에 의해 1단 또는 다단 증류 용매 제거의 증기 중의 디이소시아네이트-함유 용매 미스트 또는 액적을 전체적으로 또는 부분적으로 제거함으로써 디이소시아네이트 함량에 대하여 용매 품질을 추가로 증가시킬 수 있다. 상기 언급된 방법들의 조합이 또한 가능하다.
- [0010] EP 1 854 783 A2에는, 폴리이소시아네이트의 제조 방법을 위한 용매에 대해 존재하는 품질 요구가 기재되어 있다. 포스겐화에 사용되는 아민 용액의 제조에 사용되는 순환 용매의 순도가 조 이소시아네이트 중의 부산물 형성에 있어 결정적 중요성을 갖는 것으로 나타났다. 용매의 증량을 기준으로 하여, 단지 100 ppm의 포스겐 또는 100 ppm의 디이소시아네이트 함량도, 검출가능한 조 이소시아네이트 중의 부산물 형성을 초래한다. 이는 증류된 이소시아네이트의 경우, 즉 탐정 생성물로서 얻어진 이소시아네이트의 경우에는 수율 감소를 초래하면서, 이는 저부 생성물로서 얻어진 이소시아네이트, 예를 들어 디페닐메탄 시리즈의 디- 및 폴리이소시아네이트의 경우에는 품질 (색) 및 반응 특성에 대한 원치않는 효과를 일으킨다. 이는, 예를 들어 염소화된 부수적 성분 및 상승된 철 함량을 통해 검출가능하다.
- [0011] 용매 불순물로서의 사염화탄소는 포스겐을 통해 포스겐화 회로 내로 도입되어 용매 회로를 통해 용매 중에 축적된다. 시간에 따라, 사염화탄소의 농도는 오프가스로의 배출을 통한 사염화탄소의 손실로 나타나는 균일한 수준으로 하강한다. 공정 조건에 따라, 신선하게 공급된 것이 아니라 공정 내에서 재순환 스트림으로부터 유래된 포스겐화에 사용되는 용매는 모든 불순물을 포함한 용매의 총 질량을 기준으로 하여 0.01% 내지 5%, 또한 일부 경우에는 심지어 최대 20%의 질량 기준의 사염화탄소 함량을 갖는다.
- [0012] DE-A-19942299에는, 촉매량의 모노이소시아네이트를 포스겐과 함께 불활성 용매 중에서 초기에 충전시키고, 아민 (통상적으로 용매 중에 용해됨)을 첨가하고, 얻어진 반응 혼합물을 포스겐과 반응시키는 것인, 상응하는 아민의 포스겐화에 의한 모노- 및 올리고이소시아네이트의 제조 방법이 기재되어 있다. 부족하게 가용성인 현탁액의 중간 형성이 방지된다. 아민의 완전한 전환의 경우, 요망되는 이소시아네이트가, 부산물로서의 아민으로부터의 대칭적으로 치환된 N,N'-우레아의 형성 없이, 뚜렷하게 단축된 반응 시간 내에 높은 수율 및 높은 선택도로 형성된다. 그러나, 특히 후기 단계에서 다시 제거되어야 하는 추가의 모노이소시아네이트의 사용을 통해, 방법이 비교적 복잡하고, 에너지-집약적이다.
- [0013] 몇몇 예외를 제외하고는, 기재된 선행 기술은 단지 정상 작업의 공정에 대한 것이다. 아민의 요망되는 목표 유량에서의 정상 작업 상태의 달성까지의 시동 작업 ("시동 시간"이라 불림) 또는 완전한 정지의 달성까지의 정지

작업 ("정지 시간"이라 불림)은, 산업적 규모의 연속식 공정에 대한 문헌에서 고려되고 있지 않다. 단지 배치식 포스겐화가 기재된 문헌에서만 시동 단계가 보다 상세히 고려되었다 (예를 들어, US 2,908,703 및 US 2,822,373 참조). 예상의외 휴지시간 (예를 들어 갑자기 강행된 플랜트의 정지)은 또한, 단시간에, 정상 작업에서의 것들과 현저히 상이할 수 있는 공정 체제를 초래한다.

[0014] 본 발명은, 구체적으로, 액체 상에서의 상응하는 1급 아민의 포스겐화에 의한 디- 및 폴리이소시아네이트의 연속적 제조 방법에서 정상 작업으로부터의 이러한 이탈에 관한 것이다. 시동 및 정지 기간은 산업에서 빈번하고 일상적이며, 반드시 포스겐화 플랜트로의 개방 또는 또 다른 기계적 개재와 관련되는 것은 아니며, 단지 포스겐화 플랜트의 정지 및 재시동과 관련된다. 아민에 대한 포스겐의 비율에 있어 이탈이 존재할 수 있다는 것이 일반적으로 이들 시동 및 정지 기간의 특징이다. 이는 특히, 단위 시간 당 전환되는 아민의 양 (아민 유량)이 공칭 용량에서의 플랜트의 작업에 비해 매우 작은 경우에 나타난다. 이들 아민에 대한 포스겐의 비율의 변동은 불리하며, 폴리우레아 또는 아민 히드록실로라이드와 같은 고체가 형성되고 증가된 정도로 침전될 수 있다. 정상 작업에서의 포스겐화 플랜트의 계획되지 않은 갑작스런 정지에도 동일하게 적용된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 따라서, 정상 작업으로부터의 이탈은, 이들이 계획된 것이든 예기치않은 사건의 결과이든, 예를 들어 장치 내의 침착물 형성 증가에 기인하여, 정상 상태의 복원 후 원활한 작업과 관련하여 증가된 위험을 초래한다. 따라서, 적합한 사전 대책에 의해 이러한 위험을 최소화하는 이소시아네이트의 제조 방법에 대한 필요성이 존재한다.

과제의 해결 수단

- [0016] 이러한 필요성을 고려하여, 본 발명은, 상응하는 아민(2)을, 목표 온도 $T_{\text{목표}}$ 에서,
- [0017] (a) 아민(2), 포스겐(3) 및 불활성 용매(4)의 혼합을 위한 혼합 대역(1100) 및
- [0018] (b) 혼합 대역(1100)의 하류에 배열된 반응 대역(1200)
- [0019] 을 포함하는 반응 구역(1000) 내에서 불활성 용매(4) 중에서 포스겐(3)과 반응시킴으로써 이소시아네이트(1)를 제조하며, 여기서,
- [0020] (A) 연속적 제조의 시동 단계,
- [0021] (B) 연속적 제조 단계 및
- [0022] (C) 연속적 제조의 정지 단계, 및 바람직하게는
- [0023] (D) 반응 구역(1000)으로부터의 포스겐(3)의 치환 단계
- [0024] 를 연속하여 진행시키고,
- [0025] 단계 (A)에서는,
- [0026] (I) 먼저 혼합 대역(1100) 및 반응 대역(1200)을 적어도 부분적으로,
- [0027] (i) 단지 불활성 용매(4)로 충전시키고, 이어서 $T_{\text{목표}}$ 로 가열하고, 이어서, 바람직하게는 추가의 불활성 용매(4)와 함께, 아민(2) 없이 포스겐(3)으로 추가로 충전시키거나;
- [0028] 또는
- [0029] (ii) 아민(2) 없이 불활성 용매(4) 및 포스겐(3)으로 충전시키고, 이어서 $T_{\text{목표}}$ 로 가열하고;
- [0030] (II) 단지 단계 (A) (I) 후에, 혼합 대역(1100)을 통해 아민(2) 및 또한 추가의 포스겐(3) 및 추가의 불활성 용매(4)를 반응 대역(1200)에 연속 공급하고;
- [0031] 또한, 단계 (C)에서는, 먼저 단지 아민(2)의 공급을 종료함으로써 연속적 제조를 정지시키며, 포스겐(3) 및 불활성 용매(4)의 연속적 공급은 여전히 계속하는 것인,
- [0032] 이소시아네이트(1)의 연속적 제조 방법을 제공한다.

[0033] 반응 구역(1000)은, 이소시아네이트를 생성하는 아민과 포스겐의 실제 반응이 일어나는 포스겐화 플랜트의 부분, 즉 후처리 부분(2000)에 반대되는 반응 부분을 지칭한다. 본 발명의 맥락에서 반응 구역(1000)의 하나의 가능한 구성 (후처리 구역(2000)이 연결됨)을 도 1에 나타내었다. 임의적 장치는 점선으로 도시되었다. 본 발명에 따라, 반응 부분은 하나 이상의 혼합 대역(1100) 및 혼합 대역(1100)의 하류에 배열된 하나 이상의 반응 대역(1200)을 포함한다. 혼합 대역의 하류에 배열되었다는 것은, 혼합 대역의 산출물(5)이, 지연 장치(1110)의 임의적 중간 연결 하에, 반응 대역(1200) 내로 유동됨을 의미한다. 본 발명의 방법에서는, 단계 (A) (I)의 수행 동안, 반응 구역(1000) 내에 이소시아네이트가 존재하지 않는다. 단지 단계 (A) (II)에서 아민 공급의 개시에 따라, 이소시아네이트(1)가 처음으로 형성된다. 단계 (C)가 종료된 후, 반응 구역(1000)은 다시 이소시아네이트(1)를 함유하지 않고, 따라서 반응 구역(1000)은 단계 (A) (I) 동안 이전 제조 사이클로부터의 임의의 이소시아네이트(1)를 함유하지 않는다. 이소시아네이트(1)가 초기에 반응 구역(1000) 내에 충전되지 않기 때문에, 그에 따라 단계 (A) (I)의 수행 동안 본 발명의 방법에서 반응 구역(1000) 내에 이소시아네이트(1)가 존재하지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 발명의 다양한 실시양태를 하기에서 상세히 설명한다. 이들은, 문맥에서 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 임의의 다른 것이 시사되지 않는 한, 요망되는 바에 따라 서로 조합될 수 있다.

[0035] 본 발명의 방법의 단계 (A)는, 비-작업 포스겐화 플랜트로부터 진행되는 반응 구역(1000)의 시동 작업에 관한 것이다. 본 발명의 방법의 단계 (A)에서는, 각 경우에 존재하는 개시 상태가, 도입부에서 언급된 문제들이 발생하더라도 기껏해야 미미한 정도로 발생하는 방식으로 (하기에 상세히 기재됨) 정상 조건 하에 제조 상태로 전환된다.

[0036] 본 발명의 방법의 제1 실시양태에서, 반응 구역(1000)은 단지 하나의 혼합 대역(1100) 및 그의 하류에 배열된 반응 대역(1200) (이들 둘 다 단일 장치로 조합될 수도 있음), 또한 파이프라인, 펌프, 히터 등과 같은 주변 장비를 포함한다. 혼합 대역(1100)에 적합한 장치는 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 바와 같은 정적 또는 동적 혼합 장치이다 (예를 들어, EP 2 077 150 B1 (회전자-고정자 혼합기; 특히 도면 및 첨부된 텍스트 단락 참조) 및 DE 37 44 001 C1 (혼합 노즐; 특히 도면 및 첨부된 텍스트 단락 참조)에 상세히 기재됨). 반응 대역(1200)에 적합한 장치는 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있고, 예를 들어, 바람직하게는 수평 친공관에 의해 분할되고 임의로 가열가능한 - 등온 공정 체제의 경우, 임의로 기체 상과 액체 상의 분리를 위한 하류 세퍼레이터에 연결된 수직 관형 반응기이다 (EP 0 716 079 B1 (반응기 내에 내부물을 가짐) 또는 EP 1 601 456 B1 (반응기 내에 내부물을 갖지 않음)에 기재됨).

[0037] 혼합 대역 및 반응 대역은 단계 (A) (I)에서 불활성 용매(4) 및 포스겐(3)으로 적어도 부분적으로 충전된다. 포스겐(3)은 도 1에 나타낸 바와 같이 바람직하게는 포스겐 용액(30), 즉, 불활성 용매(4) 중의 포스겐(3)의 용액 형태로 공급된다. 이 포스겐 용액(30) 중의 포스겐(3)의 질량비는 바람직하게는 3.0% 내지 95%, 보다 바람직하게는 20% 내지 75%이다. 포스겐 용액(30)의 제조를 위해, 적합한 혼합 장치를 사용하여 포스겐(3) 및 불활성 용매(4)를 혼합할 수 있다 (도 1에 도시되지 않음). 이를 위해 적합한 장치는 선행 기술로부터 공지되어 있다. 본 발명에 따른 적합한 불활성 용매(4)는 반응 조건 하에 불활성인 용매, 예를 들어 모노클로로벤젠, 디클로로벤젠 (특히 오르토 이성질체), 디옥산, 톨루엔, 크실렌, 메틸렌 클로라이드, 퍼클로로에틸렌, 트리클로로플루오로메탄 또는 부틸 아세테이트이다. 불활성 용매(4)는 바람직하게는 본질적으로 이소시아네이트를 함유하지 않고 (목표 질량비 < 100 ppm) 본질적으로 포스겐을 함유하지 않으며 (목표 질량비 < 100 ppm), 이것이 재순환 스트림 사용시 인지되어야 한다. 따라서, EP 1 854 783 A2에 기재된 바와 같은 방법에 의해 작업하는 것이 바람직하다. 용매는 개별적으로 또는 예시로 언급된 용매의 임의의 요망되는 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 클로로벤젠 또는 오르토-디클로로벤젠을 사용하는 것이 바람직하다.

[0038] 변별 (i)에서는, 먼저 혼합 대역(1100) 및 반응 대역(1200)을 적어도 부분적으로 불활성 용매(4)로 충전시키고, 이어서 80°C 내지 130°C, 보다 바람직하게는 95°C 내지 115°C의 값을 갖는 요망되는 목표 온도로 가열한다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 이러한 구성요소 단계에서 불활성 용매(4)의 첨가는, 포스겐(3) 및 불활성 용매(4)의 혼합을 제공하는 도관을 통해 수행될 수 있고, 이 경우에 이 작업 동안 포스겐 공급(3)은 중단된다. 또한, 불활성 용매(4)만을 위한 전용 공급 라인을 제공할 수 있다 (도 1에 점선으로 나타냄). 이어서, 불활성 용매(4)를, 바람직하게는 도 1에 나타낸 바와 같이 포스겐 용액(30) 형태의 포스겐(3)과, 바람직하게는 포스겐(3) 및 불활성 용매(4)의 총 질량을 기준으로 하여 0.5% 내지 20%, 보다 바람직하게는 1% 내지 10%의 포스겐(3)의 질량비가 반응 대역(1200) 내에서 확립되기에 충분히 긴 기간 동안 혼합한다. 요망되는 목표 온도 및 불활성 용매(4) 중

의 포스겐(3)의 요망되는 질량비가 달성되자마자, 바람직하게는 도 1에 나타낸 바와 같이 아민 용액(20), 즉 불활성 용매(4) 중의 아민(2)의 용액 형태의 아민(2), 및 바람직하게는 추가의 포스겐 용액(30) 형태의 추가의 포스겐(3)이 첨가됨으로써 포스겐화가 개시된다. 아민 용액(20) 중의 아민(2)의 질량비는 바람직하게는 5.0% 내지 95%, 보다 바람직하게는 20% 내지 70%이다. 단계 (A)의 수행 전에 불활성 용매(4)로 반응 구역(100)을 퍼징하는 것이 유용한 것으로 나타났다.

[0039] 변법 (ii)에서는, 불활성 용매(4) 및 포스겐(3)을 혼합 대역(1100) 및 반응 대역(1200)으로 도입한 후, 이를 본 실시양태에서도 바람직하게는 80°C 내지 130°C, 보다 바람직하게는 95°C 내지 115°C의 값을 갖는 요망되는 목표 온도로 가열한다. 이는 바람직하게는, 불활성 용매(4) 중의 포스겐(3)의 질량비가 포스겐 및 불활성 용매의 총 질량을 기준으로 하여 바람직하게는 0.5% 내지 20%, 보다 바람직하게는 1% 내지 10%인, 불활성 용매(4) 중의 포스겐(3)의 용액 (포스겐 용액(30))이 먼저 제조되는 방식으로 달성된다. 이 포스겐 용액(30)은, 도 1에 나타낸 바와 같이, 혼합 대역(1100)을 통해 반응 대역(1200)으로 도입된다.

[0040] 변법 (i) 및 (ii) 둘 다에서, 절차는 바람직하게는, 단계 A (I)의 종료시, 불활성 용매(4) 중의 포스겐(3)과 아민(2)의 반응에 이용가능한 반응 대역(1200)의 내부 부피의 50 부피% 이상, 바람직하게는 80 부피% 이상, 보다 바람직하게는 99 부피% 이상, 가장 바람직하게는 100 부피%가 아민(2), 포스겐(3) 및 불활성 용매(4)의 혼합물로 충전되도록 수행된다. 반응 대역(1200) 내의 "불활성 용매(4) 중의 포스겐(3)과 아민(2)의 반응에 이용가능한 반응 대역(1200)의 내부 부피"는 도 1에 따른 구성에서 액체 조 생성물(61)에 대한 도관과의 점선 수준까지 연장된다.

[0041] 단계 A (II)에서 아민의 첨가는, 혼합 대역 및 반응 대역이 불활성 용매 및 포스겐으로 적어도 부분적으로 충전되고 반응의 목표 온도가 달성될 때까지 개시되지 않는다. 이것의 효과는, 단계 A (II)의 개시시, 아민(2)에 비해 매우 높은 몰 과량의 포스겐(3)이 존재하고, 이는 반응 구역 내의 장치 벽 상의 필름 및 침착물의 형성 위험을 감소시킨다는 것이다.

[0042] 본 발명에 따라 적합하고, 기재된 방법에 의해 상응하는 이소시아네이트로 전환될 수 있는 아민(2)은, 메틸렌디페닐디아민, 폴리메틸렌폴리페닐폴리아민, 메틸렌디페닐디아민과 폴리메틸렌폴리페닐폴리아민의 혼합물, 톨릴렌디아민, 크실릴렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 이소포론디아민 및 나프틸디아민이다. 메틸렌디페닐디아민, 메틸렌디페닐디아민과 폴리메틸렌폴리페닐폴리아민의 혼합물, 및 톨릴렌디아민이 바람직하다.

[0043] 단계 (A) (II)에서는, 도 1에 나타낸 바와 같이, 불활성 용매(4) 중의 아민(2)의 용액 (아민 용액(20))을 제조하고, 이를 불활성 용매(4) 중의 포스겐(3)의 용액 (포스겐 용액(30))과 함께 혼합 대역(1100)에 공급하는 것이 바람직하다. 적절하게는, 아민 및 포스겐에 대하여 동일한 용매(4)가 선택되지만, 이것이 절대적으로 필수적인 것은 아니다. 아민 용액(20) 중의 아민(2)의 질량비는, 아민(2) 및 불활성 용매(4)의 총 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 5.0% 내지 95%, 보다 바람직하게는 20% 내지 70%이다. 포스겐 용액(30) 중의 포스겐(3)의 질량비는, 포스겐(3) 및 불활성 용매(4)의 총 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 3.0% 내지 95%, 보다 바람직하게는 20% 내지 75%이다.

[0044] 사용되는 포스겐 및 아민 용액의 온도는 바람직하게는, 혼합 대역(1200)으로의 도입 전에, 구체적으로 포스겐화 반응의 또는 아민(2) 및 형성된 HCl의 반응 (상응하는 아민 히드로클로라이드를 형성함)의 개시 전 혼합 온도가 아민 용액이 2개의 상으로 분리되는 것을 방지하기에 충분히 높은 방식으로 조정된다. 이러한 상 분리는 국소적 과량의 아민을 초래하고, 이는 아민 및 포스겐으로부터 우레아의 형성 증가 및 그에 따라 혼합 장치의 폐색까지 연장되는 고체의 형성 증가를 초래할 수 있다. 이러한 현상은 특정 온도 범위 내에서 나타날 수 있다. 따라서, 바람직하게는, 포스겐 용액(30)은 -20°C 내지 +80°C, 보다 바람직하게는 -10°C 내지 +20°C의 온도를 갖는다. 가장 바람직하게는, 포스겐 용액(30)의 온도는 -5°C 내지 +10°C의 범위이다. 아민 용액(20)의 온도는 바람직하게는 +25°C 내지 +160°C, 보다 바람직하게는 +40°C 내지 +140°C로 조정된다. 가장 바람직하게는, 아민 용액의 온도는 +50°C 내지 +120°C의 범위이다. 바람직하게는, 온도 제어 및 반응물 용액의 계량 첨가는 특정 용액의 증기압 초과 압력 수준에서 수행된다. 이러한 경우, 1.0 bar 내지 70 bar, 바람직하게는 2.0 bar 내지 45 bar, 가장 바람직하게는 3 bar 내지 25 bar의 절대 압력이 확립될 수 있다.

[0045] 단계 (A) (II)에서 아민 및 포스겐 반응물의 농도 및 유량은 바람직하게는, 혼합 대역(1100)에서, 단계 A (I)에서 초기에 충전된 불활성 용매(4), 포스겐(3) 및 아민(2)의 혼합물의 완전한 치환 후, 1.1:1 내지 30:1, 보다 바람직하게는 1.25:1 내지 3:1의 포스겐 대 1급 아미노 기의 몰비가 확립되는 방식으로 선택된다.

[0046] 본 발명의 방법의 제2 실시양태에서는, 아민 및 포스겐 반응물의 혼합의 최적화를 위한 추가의 지연 장치(1110);

도 1에 점선으로 나타냄)가 혼합 대역(1100)과 반응 대역(1200) 사이에 존재한다. 가장 간단한 경우에, 이는 직경 및 길이가 반응 구역(1000)의 요망되는 생산 용량에 매칭되는 파이프이다. 단계 (A) (I)에서 첨가되는 불활성 용매(4) 및 포스겐(3) 반응물은 혼합 대역(1100)을 경유하여 지연 장치(1110)를 통해 반응 대역(1200) 내로 통과하고, 이는 아민의 첨가 전에 지연 장치(1110)가 또한, 반응 대역(1200)을 적어도 부분적으로 불활성 용매 및 포스겐으로 충전시킬 수 있도록 변법 (i) 또는 (ii)에 따라 불활성 용매 및 포스겐으로, 바람직하게는 완전히 충전됨을 의미한다. 제1 실시양태에 대하여 특정된 모든 바람직한 범위 (용매 순도, 압력, 온도, 각각의 용액 중의 아민 및 포스겐의 질량비, 1급 아미노 기에 대한 포스겐의 몰비)가 본 실시양태에도 동등하게 적용된다. 바람직한 것으로 나타낸 공급원료 및 장치에도 동일하게 적용된다.

[0047] 상기 언급된 두 실시양태와 조합될 수 있는, 본 발명의 방법의 제3 실시양태에서는, 반응 대역(1200)의 하류에 아민의 액체 상 포스겐화에서 나타나는 카르바모일 클로라이드 중간체의 절단을 위한 장치(1300) (도 1에 점선으로 나타냄)가 연결된다. 이는, 염화수소- 및 포스겐-함유 기체 상(71)의 제거 후에 얻어지며 반응 대역(1200)으로부터 배출되는 액체 조 생성물(61)이 여전히 상당 비율의 비-절단된 카르바모일 클로라이드를 함유하는 경우에 유리하다. 적합한 장치(1300)은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있고; 기계적으로 액체 필름이 생성되는 예는, 예를 들어, 샘바이(SAMBAY) 및 루와(LUWA) 박막 증발기라고 불리는 것들, 및 또한 사코(Sako) 박막 증발기 및 알파-라발(ALFA-LAVAL) 센트리텀(Centritherm) 증발기를 포함한다. 이동 부분을 갖지 않는 층 증발기를 사용할 수도 있다. 이들의 예는 강하-필름 증발기 (또한 강하-스트림 증발기 또는 강하-층 증발기로서 언급됨) 또는 나선형 튜브 증발기 및 상승-필름 증발기이다. 장치(1300)에서는, 액체 조 생성물(61) 중에 여전히 존재하는 카르바모일 클로라이드가 절단되어 요망되는 이소시아네이트 및 염화수소를 형성한다. 이에 따라, 장치(1300)에서, (과량의 포스겐을 함유하거나 함유하지 않으면서) 염화수소를 포함하는 기체 스트림(72) 및 이소시아네이트-함유 액체 스트림(62)이 얻어진다.

[0048] 본 실시양태에서는, 단계 (A) (II)에서 아민(2)의 첨가를 개시하기 전에 장치(1300)를 포스겐(3) 및 불활성 용매(4)로 충전하는 것이 절대적으로 필수적인 것은 아니다. 제1 실시양태에 대하여 특정된 모든 바람직한 범위 (용매 순도, 압력, 온도, 각각의 용액 중의 아민 및 포스겐의 질량비, 1급 아미노 기에 대한 포스겐의 몰비)가 본 실시양태에도 동등하게 적용된다. 바람직한 것으로 나타낸 공급원료 및 장치에도 동일하게 적용된다.

[0049] 요망되는 작업 상태의 달성시, 반응 구역(1000)에서 이소시아네이트의 연속적 제조 (단계 (B))가 수행된다. 단계 (B)는 선행 기술로부터 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다. 적합한 방법은, 예를 들어, EP 1 616 857 A1, EP 1 873 142 A1, EP 0 716 079 B1 또는 EP 0 314 985 B1에 기재되어 있고, 이들은 원칙적으로 임의의 사전 대책 없이 본 발명의 방법의 단계 (B)에 적용될 수 있다. 그러나, 아민(2) 및 포스겐(3) 반응물의 농도 및 용량은 바람직하게는, 혼합 대역(1100) 내에서 1.1:1 내지 30:1, 보다 바람직하게는 1.25:1 내지 3:1의 포스겐 대 1급 아미노 기의 몰비가 확립되도록 선택된다. 추가로, 용매 순도, 압력, 온도, 각각의 용액 중의 아민 및 포스겐의 질량비와 관련하여 단계 (A)에서 기재된 바람직한 구성이 바람직하게는 또한 단계 (B)에서도 나타난다.

[0050] 액체 상에서의 모든 이소시아네이트의 연속적 제조 방법에서는, 요망되는 이소시아네이트 뿐만 아니라 용해된 염화수소 및 과량의 용해된 포스겐을 함유하는 액체 상, 및 또한 염화수소 기체 및 과량의 포스겐을 함유하는 기체 상을 포함하는 조 생성물이 얻어진다. 기체 상(71)이 제거된 후 (예를 들어 도 1에 나타낸 바와 같은 반응 대역(1200)으로부터의 출구에서 또는 반응 대역에 후속되는 적합한 세퍼레이터에서), 남아있는 것은 액체 조 이소시아네이트 용액(61)이며, 이는 임의로 카르바모일 클로라이드(1300)의 절단을 위한 장치를 통과한 후, 최대 순도의 요망되는 이소시아네이트(1)를 얻도록 선행 기술로부터 공지된 방법에 의해 추가로 후처리된다 (용매의 제거, 이소시아네이트의 미세 정제 - 도 1에 단지 후처리 대역(2000)으로서 개략적 형태로 나타냄). 적합한 방법은 EP 1 854 783 A2 및 EP 1 506 957 A1, 또는 EP 1 371 635 B1에 기재되어 있다.

[0051] 관련 기술분야의 통상의 기술자는, 원칙적으로 연속적인 제조는 임의로 긴 기간 동안 작업될 수 없으며, 예를 들어 유지 작업을 수행하기 위해 특정 간격으로 중단되어야 함을 인지한다. 재시동시 도입부에서 언급된 문제들이 방지되거나 적어도 최소화되는 방식의 연속적 이소시아네이트 제조의 정지는 본 발명의 방법의 단계 (C)의 사안이다.

[0052] 본 발명에서 필수적인 것은, 연속적 제조가 먼저 단지 아민(2)의 공급 종료에 의해 정지되며, 포스겐(3) 및 불활성 용매(4)의 연속적 공급은 시간 기간 t_c 동안 여전히 계속되는 것이다. 바람직하게는 포스겐 용액(30) 형태의 포스겐(3) 및 불활성 용매(4)의 연속적 적용에 의해, 매우 과량의 포스겐이 달성되며, 이로 인해 반응 구역(1000) 내에 여전히 존재하는 모든 중간체, 예컨대 아민 히드로클로라이드 및 카르바모일 클로라이드가 반응에 의해 고갈된다. 바람직하게는, 시간 기간 t_c 는, 불활성 용매(4) 중의 포스겐(3)과 아민(2)의 반응에 이용가

능한 반응 대역(1200)의 내부 부피가, 바람직하게는 포스겐 용액(30) 형태의, 포스겐(3) 및 불활성 용매(4)에 의해 0.1회 내지 10회, 바람직하게는 1회 내지 5회 진행 통과되도록 선택된다. 이들 값을 따르는 경우, 혼합물은 일반적으로 혼합 대역(1100), 및 존재하는 경우 지연 장치(1110)로 현저히 더 빈번히 진행 통과되는데, 이는 이들이 일반적으로 반응 대역(1200)에 비해 훨씬 더 작기 때문이다. 이 작업이 철저히 수행될수록, 필름 및 침착물의 형성 위험이 낮아진다. 이 과정 동안, 반응 구역(1000)을 산업적 가열에 의해 전체적으로 또는 부분적으로 가열할 수 있고, 여기서 최대 유지 온도는 바람직하게는 연속적 작업 방식 (단계 (B))으로부터의 것이다. 이에 따라, 단계 (C) 수행 후, 단지 포스겐(3) 및 불활성 용매(4)만이 반응 구역 내에 여전히 존재한다. 이소시아네이트(1) 및 존재하는 임의의 미전환 아민(2) 및 존재하는 임의의 중간체는 단계 (C)에 의해 반응 구역 외부로 퍼진다.

[0053] 단계 (C)에서 요망되는 부피 교환 후, 최종적으로, 단계 (D)에서, 반응 구역(1000)으로부터의 포스겐(3)을 불활성 용매(4)로 치환하는 것이 바람직하다. 이를 위해, 먼저 단지 포스겐(3)의 공급을 종료하며, 불활성 용매의 연속적 공급을 여전히 계속한다. 지속 효과를 달성하기 위해, 이 용매 세척의 지속기간 t_D 는 바람직하게는, 불활성 용매(4) 중의 포스겐(3)과 아민(2)의 반응에 이용가능한 반응 대역(1200)의 내부 부피가, 불활성 용매(4)에 의해 0.1회 내지 10회, 바람직하게는 1회 내지 5회 진행 통과되도록 선택되어야 한다. 이들 값을 따르는 경우, 용매는 일반적으로 혼합 대역(1100), 및 존재하는 경우 지연 장치(1110)로 현저히 더 빈번히 진행 통과되는데, 이는 이들이 일반적으로 반응 대역(1200)에 비해 훨씬 더 작기 때문이다. 수 일의 퍼징 지속기간이 사용될 수도 있고, 이것이 본 발명의 맥락에서 유리할 수 있다. 선택되는 용매의 양 및 퍼징 지속기간은, 주변 장비를 포함한 반응 구역(1000)의 장치 부피 뿐만 아니라, 임의의 존재하는 침착물의 양 (이들이 완전히 방지가능하지 않은 경우)에 따라 달라진다.

[0054] 본 발명의 절차는 이소시아네이트 제조에 있어 하기 이점들을 제공한다:

[0055] i) 보다 적은 세정 기간이 필요하기 때문에, 반응 구역의 생산성이 보다 높음.

[0056] ii) 혼합 장치 및 파이프라인에서 보다 적은 압력 강하가 나타나기 때문에, 반응 구역의 생산성이 보다 높음.

[0057] iii) 장치 벽 상의 보다 적은 침착물이 보다 우수한 열 전달을 보장하기 때문에, 반응 구역의 에너지 효율이 보다 높음.

[0058] iv) 반응 구역의 세정 후 보다 낮은 수준의 폐기물이 발생함 (최소화된 폴리우레아 형성).

[0059] v) 침착물 또는 마모에 의해 펌프 및 컬럼과 같은 하류 장치를 손상시킬 수 있는 고체의 형성이 최소화됨.

[0060] 따라서, 본 발명의 방법은, 단계 A (II)의 개시시 아민(2)에 비해 매우 과량의 포스겐(3)을 보장함으로써, 직접적으로 요망되는 이소시아네이트의 높은 최종 생성물 품질과 함께 휴지시간 없이 반응 구역의 기술적으로 원활한 개시를 가능하게 한다. 본 발명의 방법은 또한, 보다 빠른 시동 및 그에 따라 보다 빠른 아민 유량 상승 및 그에 따라 증가된 생산을 가능하게 한다.

[0061] 실시예

[0062] "런-인(run-in)" 제조 플랜트를 사용한 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트와 폴리메틸렌 폴리페닐 폴리이소시아네이트의 혼합물 (총체적으로 이하에서 MDI)의 제조 (본 발명의 방법의 단계 (B)에 상응함)를 위한 일반적 조건

[0063] 110°C의 온도의 4.3 t/h의 메틸렌디페닐디아민과 폴리메틸렌폴리페닐폴리아민의 혼합물 (총체적으로 이하에서 MDA; 2)을 정적 혼합기(1100)에 의해 용매로서 30°C의 온도의 11 t/h의 모노클로로벤젠 (MCB; 4)과 혼합하여 28% MDA 용액(20)을 얻는다. 포스겐(3)을 포스겐 생성 장치 및 포스겐 액화 장치에 의해 제공한다. 그 후, 포스겐(3)을 포스겐 용해 탱크 내에서 MCB(4)로 35% 포스겐 용액(30)으로 희석한다. 0°C의 온도의 24 톤/시간의 35% 포스겐 용액(30)을, EP 1 873 142 B1에 기재된 바와 같이, 단열 반응으로 45°C의 온도의 28% MDA 용액(20) 형태의 4.3 톤/시간의 MDA(2)와 반응시킨다. 두 원료 용액이 혼합 장치(1100)에서 혼합된 후, 얻어진 반응 용액(5)을 85°C의 온도에서 현탁 도관(1200)을 통해 가열된 포스겐화 타워(1200) 내로 진행시킨다. 포스겐화 타워의 탑정에서, 절대 압력은 1.6 bar이고, 온도는 111°C이다. 반응에서 형성된 염화수소를 기체 스트림(71)으로서 미량의 포스겐 및 MCB와 함께 제거한다. 액체 반응 혼합물(61)을 포스겐화 타워(1200)로부터 회수하고, 후처리 순서(2000)로 공급한다. 이를 위해, 이를 먼저 측류로서 가열된 탈포스겐화(dephosgenation) 컬럼으로 도입한다. 116°C의 탑정 온도 및 1.6 bar의 절대 압력에서, 포스겐을 미량의 MCB 및 염화수소와 함께 오버헤드 제거한다. 포스겐을 포스겐 흡수 컬럼 내에 흡수시키고, 포스겐 용해 탱크 내로 진행시키고, 염화수소를 염화수소 흡수 장치로 향하게 하고, 이어서 추가 사용을 위해 염산 탱크로 향하게 한다. 이소시아네이트-함유 반응

용액으로부터의 염화수소 및 과량의 포스겐 제거 후, 조 이소시아네이트 용액이 얻어지며, 이를 탈포스겐화 컬럼의 저부로부터 배출시키고, 155℃의 온도에서 제1 증류단 내로 진행시켜, 이로부터 MCB 용매를 제거한다. 이 용매 증류 컬럼의 탑정에서의 절대 압력은 155℃의 저부 온도에서 800 mbar이다. MCB를 기체 형태로 오버헤드 취출시키고, 스크러빙 컬럼에서 이 MCB 기체 스트림에 저온 MCB를 분무하여 (30℃), 진공 도관 내로의 이소시아네이트의 임의의 가능한 동반을 방지한다. 반응 생성물을 컬럼 저부로부터 배출시키고, 제2 컬럼에서 잔류 MCB를 1%까지 제거한다. 이어서, 역류 증발기에서, 20 mbar의 절대 압력 및 210℃의 저부 온도에서, 생성물로부터 부수적 성분, 예컨대 페닐 이소시아네이트 및 잔류 MCB를 제거한다. 이로부터 저부 생성물로서 5.4 t/h의 MDI를 얻고, 이를 추가 증류에 의해 후처리하여 요망되는 순도의 MDI(1)를 얻고, 이어서 이를 추가 사용을 위해 탱크 내로 진행시킨다.

[0064] 이러한 방식으로 제조된 MDI는 < 5 ppm의 잔류 MCB 용매 함량 (GC), < 100 ppm의 가수분해가능한 염소 함량 (적정에 의한 가용매분해 후) 및 < 50 ppm의 결합 염소 함량 (윅볼트(Wickbold) 연소)을 갖는다.

[0065] **실시예 1 (비교예, 본 발명에 따르지 않는 단계 (C))**

[0066] 연속적 방식의 5.4 t/h의 MDI의 제조를 일반적 조건에 기재된 바와 같이 공칭 로드로 수행하였다. 포스겐 용액 및 MDA 용액 공급의 갑작스런 동시 중단으로 플랜트를 정지시켰다. 질소를 사용하여 반응기 압력을 일정하게 유지시키면서, 반응기를 냉각시켰다. 플랜트의 또 다른 부분에 대한 보수 작업 1일 후, 플랜트를 조 생성물(61)에 대한 회수 도관의 수준까지 용매로 충전시킴으로써 포스겐화 플랜트를 시동하고, 열 전달체의 보조 하에 105℃로 가열하였다. 포스겐 용액 공급을 공칭 로드의 25%의 로드로 작업에 도입하였다. 1시간 후, MDA 용액 공급을 공칭 로드의 15%의 로드로 개시하였고, 이는 0.8 t/h (MDI)의 산출량에 상응하였다. 이어서, 두 스트림을 2시간 내에 공칭 로드로 증가시켰다. 이는 갑작스런 정지 후 포스겐화 반응기의 영역 내에 및 혼합 장치 내에 형성된 베이킹 고체로 인해 가능하지 않았다. 반응물(20) 및 (30)에 대해 이용가능한 공급 압력은, 요망되는 공칭 로드를 달성하기에는 더 이상 충분하지 않았다. 플랜트가 정지되고 고체로 덮인 영역이 세정되어야 했다.

[0067] **실시예 2 (비교예, 본 발명에 따르지 않는 단계 (A))**

[0068] 연속적 방식의 5.4 t/h의 MDI의 제조를 일반적 조건에 기재된 바와 같이 공칭 로드로 수행하였다. 먼저 MDA 공급을 중단함으로써 플랜트를 정지시켰다. MDA 용액 공급물 및 포스겐 용액으로부터의 MCB를 이전 공칭 로드 부피로 1시간 동안 계속 진행시켰다. 이어서, 포스겐 공급을 중단하고, MCB로의 2-시간 퍼징에 의해 플랜트로부터 포스겐을 제거하였다. 포스겐화 플랜트의 온도를 산업적 가열에 의해 110℃에서 유지시켰다. 이어서, 질소를 사용하여 플랜트 압력을 일정하게 유지시키면서, 포스겐화 플랜트를 냉각시켰다. 플랜트의 또 다른 부분에 대한 수 일의 보수 작업 후, 플랜트를 조 생성물(61)에 대한 회수 도관의 수준까지 용매로 충전시킴으로써 포스겐화 플랜트를 시동하고, 열 전달체의 보조 하에 105℃로 가열하였다. 포스겐 용액 및 MDA 용액 공급을 동시에 가동시켰다. 플랜트를 공칭 용량의 15%로 개시하였고, 이는 0.8 t/h (MDI)의 산출량에 상응하였다. 이어서, 유량을 2시간 내에 공칭 로드로 증가시키고, 플랜트를 연속적 방식으로 전이시켰다 (단계 (B)). 공칭 로드로 추가의 5시간 후, 탈포스겐화 컬럼의 분배기 트레이가 폐쇄되기 시작하고, 그 결과로 컬럼 상의 압력 강하가 상승하였기 때문에, 포스겐화 플랜트가 완전히 정지되어야 했다. 플랜트는 탈포스겐화 컬럼으로부터의 컬럼 내에 존재하는 베이킹 우레아 및 산개(loose) 우레아의 제거를 위해, 또한 재시동을 위한 이것의 준비를 위해 정지되어야 했다.

[0069] **실시예 3 (본 발명에 따름)**

[0070] 연속적 방식의 5.4 t/h의 MDI의 제조를 일반적 조건에 기재된 바와 같이 공칭 로드로 수행하였다. 먼저 MDA 공급을 중단함으로써 플랜트를 정지시켰다. MDA 용액 공급물 및 포스겐 용액으로부터의 MCB를 이전 공칭 로드 부피로 1시간 동안 계속 진행시켰다. 이어서, 포스겐 공급을 중단하고, 용매로의 2-시간 퍼징에 의해 플랜트로부터 포스겐을 제거하였다. 포스겐화 플랜트의 온도를 산업적 가열에 의해 110℃에서 유지시켰다. 이어서, 질소를 사용하여 플랜트 압력을 일정하게 유지시키면서, 포스겐화 플랜트를 냉각시켰다. 플랜트의 또 다른 부분에 대한 수 일의 보수 작업 후, 플랜트를 조 생성물(61)에 대한 회수 도관의 수준까지 용매로 충전시킴으로써 포스겐화 플랜트를 시동하고, 열 전달체의 보조 하에 105℃로 가열하였다. 포스겐 용액 공급을 공칭 로드의 25%의 로드로 작업에 도입하였다. 1시간 후, MDA 용액 공급을 공칭 로드의 15%의 로드로 개시하였고, 이는 0.8 t/h (MDI)의 산출량에 상응하였다. 이어서, 두 유량을 2시간 내에 공칭 로드로 증가시키고, 이어서 일반적 조건에 기재된 바와 같이 수 개월 동안 포스겐화 플랜트를 작업시켰다. 직접적으로 규격(on-spec) 물질로 시동이 가능하였다.

[0071]

실시예에서 나타난 바와 같이, 포스겐화의 시동 동안 포스겐화 반응기 내에 이미 베이킹 물질이 존재하는 경우, 플랜트 내로의 반응물 공급에 있어 큰 문제가 발생한다. 반면, 포스겐화의 시동 및 정지에 있어 본 발명의 절차의 경우에는, 베이킹 물질 및 침전물의 형성이 뚜렷하게 감소되고, 플랜트가 긴 제조 사이클에 걸쳐 작업될 수 있고, 규격 물질이 전체 기간에 걸쳐 제조된다.

도면

도면1

