



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102498093 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 04

(21) 申请号 201080031232. 3

C07C 265/14(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 06. 26

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

102009032413. 5 2009. 07. 09 DE

W0 2009037179 A1, 2009. 03. 26,

CN 101348252 A, 2009. 01. 21,

W0 2008086922 A1, 2008. 07. 24,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 01. 06

审查员 耿梅

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/003916 2010. 06. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/003532 DE 2011. 01. 13

(73) 专利权人 拜耳材料科技股份有限公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 R·布伦斯 W·洛伦茨

F·斯特芬斯 H·斯特茨

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 王颖

(51) Int. Cl.

C07C 263/10(2006. 01)

C01B 31/28(2006. 01)

权利要求书1页 说明书18页

(54) 发明名称

制备异氰酸酯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于通过将伯胺与化学计量过量的光气在气相中反应来制备异氰酸酯的方法,其中然后回收所述过量光气且将其再循环到反应中。

1. 一种通过将伯胺与化学计量过量的光气在气相中反应来制备异氰酸酯的方法，其中：

a) 将所述胺在高于所述胺的沸点的条件下在反应器中与光气反应，得到含有异氰酸酯的液流和含有 HCl 和光气的气流；

b) 首先通过连续至少两个吸收步骤将步骤 a) 中获得的所述含有 HCl 和光气的气流分离成含有 HCl 的气流和含有光气的液流，其中至少一个吸收步骤在等温下进行且至少一个在绝热下进行；

c) 然后将步骤 b) 中获得的所述含有光气的液流分离成含有光气的气流以及液流；并且

d) 将步骤 c) 中获得的所述含有光气的气流再循环到步骤 a) 中的反应中；

e) 步骤 c) 中获得的所述含有光气的气流的压力高于步骤 b) 中获得的所述含有光气的液流的压力，且压差为至少 50 毫巴。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在步骤 d) 中，步骤 c) 中获得的所述含有光气的气流的再循环在无需使用升压元件的情况下进行。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 b) 中获得的所述含有光气的液流在进入步骤 c) 之前的温度升高 0.5-220°C。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，基于步骤 c) 中获得的所述含有光气的气流的重量，该气流含有 80-100 重量%的光气。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，基于步骤 b) 中获得的所述含有光气的液流的重量，该液流含有 30-90 重量%的光气。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在无需使用升压元件的情况下将步骤 a) 中形成的所述含有 HCl 和光气的气流转至步骤 b) 中的所述分离中。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将步骤 b) 中获得的所述含有光气的液流泵送至步骤 c) 中。

制备异氰酸酯的方法

[0001] 本发明涉及一种用于通过将伯胺与化学计量过量的光气在气相中反应来制备异氰酸酯的方法,其中然后回收所述过量光气且将其再循环到反应中。

[0002] 大量制备异氰酸酯且将其主要用作制备聚氨酯的起始物料。通常通过将适当的胺与光气反应来制备异氰酸酯,同时使用化学计量过量的光气。胺与光气的反应可发生在气相中或液相中。在这些合成反应中,过量光气中的至少一部分通常与反应中放出的气态氯化氢副产物一起得到,因此对于异氰酸酯合成的经济性操作而言,必需将过量光气与氯化氢副产物分离且将其再循环到反应中。

[0003] 本发明具体涉及一种用于对由气相光气化反应中的胺和光气来制备异氰酸酯中获得的过量光气进行回收并且将回收的光气再循环到气相反应器中的方法。

[0004] 通过将胺与光气在气相中反应来制备异氰酸酯的各种方法在现有技术中是已知的。

[0005] EP-A-289840 描述了通过气相光气化来制备脂族二异氰酸酯,同时使用过量光气。该专利文件描述了可以本身已知的方式将过量光气从离开反应的气流中除去,并且涉及冷阱或在 -10°C 至 8°C 的温度下的溶剂中吸收,或者在活性炭上吸附和水解。在实例1中,通过在活性炭塔中吸附将光气从离开反应的气流中除去。该文件教导反应室中的流速可通过在进入反应室的供给管线与离开反应室的出口之间施加压差来调整,但未公开产生压差的方式。所公开方法的一个特定缺点在于:在此类操作中,过量光气被破坏且不能在反应中再次使用,因此该操作是不经济的。

[0006] EP-A-570799 涉及一种用于制备芳族二异氰酸酯的方法,该方法的特征在于:适当的二胺与过量光气的反应在高于二胺的沸点且平均接触时间为0.5至5秒的条件下在管式反应器中进行。该专利文件描述了可以本身已知的方式将光气从离开反应器的冷凝阶段的气体混合物中除去,并且涉及冷阱、在冷溶剂中吸收以及在活性炭上吸附和水解。该实例描述了用水来水解过量光气。该过量光气破坏就经济性工序而言是不利的。

[0007] GB-A-1165831 描述了一种用于在气相中制备异氰酸酯的方法,其中胺蒸气与光气的反应在 150°C 至 300°C 的温度下在管式反应器中进行,所述管式反应器配备有机械搅拌器且能够通过加热套来保持恒温。所公开方法的一个缺点为经由穿过反应器壁的轴来使用高速搅拌器及其外部驱动器,因为在使用光气时,对需要符合安全规程的此类搅拌器进行密封是非常昂贵的。该实例描述了离开反应器的蒸气在冷的一氯苯中吸收。未给出关于溶剂中吸收的光气是否可再次用于反应中和如何进行再次利用的说明。

[0008] GB737442 描述了一种用于从含有HCl和光气的气体混合物中回收液态光气的方法,该方法的特征在于:所述气体混合物向上流过冷却至 -40 至 -60°C 的冷凝器,同时光气冷凝且流进储罐。该专利文件未公开如何将已回收的液态光气用于气相反应中。所公开方法的一个缺点在于:离开冷凝器的HCl气体仍含有大量光气,这些光气由此错过光气化反应。另一个缺点在于:进行冷凝的温度范围非常低,因此在能源方面成本很高。

[0009] US2764607 描述了一种用于从气体混合物中回收光气的方法,所述气体混合物含有由制备氯甲酸酯而产生的HCl。鉴于此,首先将已离开与反应容器装配在一起的冷凝器的

气体与冷溶剂接触,同时光气在所述溶剂中吸收。此后进行萃取步骤,其中连续地将光气和共同吸收的部分 HCl 一起与蒸馏塔中的溶剂分离。此后又通过冷凝溶剂对所得气流进行纯化,然后对引入储液容器的光气进行液化。该专利文件未公开关于在吸收步骤和萃取步骤之间普遍采用何种压力比的教导。所公开方法的一个缺点在于:液态光气的储存具有较高的潜在风险。

[0010] 根据 EP1849767 的教导,一种经济性异氰酸酯制备方法需要从 HCl 耦合产物中分离和回收过量光气,并且获得足够纯度的 HCl,以便可用于其他合成反应和应用领域中,而无需进行进一步处理。鉴于此,该专利文件公开了一种方法,其中气体混合物分两个阶段在溶剂中吸收,第一个步骤在等温下进行而第二个步骤在绝热下进行。这在吸收介质中产生光气溶液且产生所需纯度的 HCl 气体。该文件描述了对于通过气相法来制备异氰酸酯而言,获得的光气溶液可在后续步骤中解吸。根据 EP1849767 的教导,吸收优选地在低温和高压下进行,并且解吸优选地在高温和低压下进行。

[0011] DE10260084 描述了一种用于对由氯化氢和光气构成的气体混合物进行分离的替代方法。该专利文件公开了一种方法,其中将光气在高压下冷凝并且将凝相在后续工艺步骤中汽提,以便从光气底部产物中(即,在液相中)除去氯化氢。需要进行所述汽提,因为大量 HCl 由于高压而溶解于冷凝物中,并且根据该文件的教导,大量 HCl 在光气化反应中会产生不利的影响。所公开方法的一个缺点在于:由于普遍采用的冷凝压力,因此需要进行另外的工艺步骤,以便分离溶解的 HCl。该文件未提供关于回收气态光气的说明。该文件描述了 HCl/光气分离可在高压下进行,但这会增加安全风险。此外,高压的产生在能源方面成本很高。超低温分离被描述为一种替代方法,但这仍然具有较高的能源成本且还会导致含有光气的液相中存在高含量的 HCl。

[0012] W02007014936 公开了一种用于通过将二胺与化学计量过量的光气反应来制备二异氰酸酯的方法,其中过量光气的至少一部分再循环到反应中,并且其中在与胺混合之前进入反应器的光气流含有小于 15 重量%的 HCl。所述专利文件教导这应当通过减少胺盐酸盐的沉淀来提高反应器的工作寿命。光气气体中的这些高含量的惰性 HCl 气体的一个缺点在于:这需要大型设备,由此产生较高的厂房建设成本。此外,光气气体中的惰性 HCl 气体会增加循环流,从而导致操作成本增加。因此,通常始终需要使对方法的惰性气体负荷最小化。描述了一个实施方式,其中首先将形成的过量光气和氯化氢与大致气态的反应混合物分离,然后将过量光气的至少一部分再循环到反应中,同时以使得与胺流混合之前的光气流含有小于 15 重量%的 HCl 的方式将氯化氢与该再循环的光气分离。该文件描述了所述分离优选地通过蒸馏和洗涤的组合来进行:洗涤剂用于将光气从含有氯化氢的料流中洗出,并且优选地通过蒸馏将光气和氯化氢与该经负载的洗涤介质分离。根据描述,洗涤和蒸馏可在 1 至 10 巴的绝对压力下进行。该文件未公开洗涤和蒸馏之间的相对压力比。

[0013] 根据 W02008086922 的教导,在气相光气化反应中,与胺混合之前的光气不得含有大于 1000ppm(重量)的氯气,否则高温会导致材料脆化风险。根据该教导,由于光气在高温下分解而始终会形成一定量的氯气,因此需要将该氯气分离。鉴于此,该专利文件公开了一种工序,其中首先将含有光气、HCl 和氯气的气体混合物进行部分冷凝(p. 18, 1. 30)和洗涤(p. 19, 1. 18),在每种情况下绝对压力均为 0.1 至 20 巴。这会产生含有光气、洗涤介质、HCl 和氯气的液相,然后在 1 至 5 巴的绝对压力下通过精馏从该液相中除去低沸点物质-氯

气和 HCl。在后续步骤中,在 1 至 5 巴的绝对压力下通过精馏将光气和洗涤介质彼此分离 (p. 21, 1. 2),从而得到所需氯气纯度的光气流,该光气流可再次用于光气化反应中。根据该文件的一般教导,因此在比精馏步骤更高的压力下进行部分冷凝和洗涤是有利的。此外,根据该文件的教导,需要采用两级蒸馏方法来从负载有光气的洗涤介质中获得对于光气化反应而言足够纯度的气态光气。

[0014] W02009037179 公开了一种用于在气相中制备异氰酸酯的方法,其中光气在所有工艺步骤中均呈大致气态形式,因此不再需要提供能量来蒸发液态光气。根据该专利文件的教导,这通过一种方法来实现,其中将在光气制备中获得的气态光气引入气相光气化反应中,尤其无需进行中间冷凝。

[0015] 所述文件还描述了一种用于将光气与含有 HCl 的气体混合物分离并且通过在 1 至 10 巴的绝对压力下进行的洗涤和多级蒸馏的组合将所分离的光气再循环到气相光气化反应中的方法。该文件未公开洗涤和蒸馏之间的相对压力比。

[0016] 该文件解释到,在第一个步骤中,用洗涤液来洗涤气态光气 /HCl 混合物会产生负载有光气和 HCl 的洗涤液。此后进行第一蒸馏步骤,其中尽可能地从含有光气的洗涤溶液中除去 HCl 且将 HCl 再循环到上游洗涤步骤中。然后进行第二蒸馏步骤,其中将此前获得的洗涤溶液分离成气态光气和含有尽可能少的光气的洗涤液。将气态光气引入气相光气化反应中,而将洗涤液再次用来洗涤气态光气 /HCl 混合物。根据该文件的一般教导,因此需要采用将 HCl 再循环到上游洗涤液中的两级蒸馏方法来从含有光气和 HCl 的气体混合物中回收光气,并且该方法能够将所述光气用于气相光气化反应中。

[0017] 令人惊讶的是,现已发现连续两个工艺步骤特别适用于从含有光气和 HCl 的气体混合物(诸如通过将化学计量过量的光气与伯胺在反应器中反应而形成的那些)中回收光气,以及随后将已回收的光气再循环到反应器中。在该方法的第一个步骤(HCl/光气分离)中,将离开反应器的含有 HCl 和光气的气体混合物分离成主要含有 HCl 的气流和含有光气的液流,并且在第二个步骤(光气气体产生)中,将此前获得的液流中的至少一部分转化成含有光气的气流,其中第一个工艺步骤中的压力低于第二个工艺步骤中的压力。在根据本发明的工艺条件下采用根据本发明的方法使得再循环到反应器中的光气的气体路径中可以无需使用升压元件。这增加了生产设备的安全性。具体地讲,这能够在整个光气气体空间中无需使用升压元件,并且根据本发明的方法使得可以从含有光气和 HCl 的气体混合物中回收气态光气,而不必将光气气体产生的第二个工艺步骤中的气流再循环到 HCl/光气分离的第一个工艺步骤中。这减少了设备的数量并降低了所述方法的能源成本。

[0018] 根据本发明的方法结合所需工艺条件会提供较高的光气回收率,即较高比例的光气与含有光气和 HCl 的气体混合物分离且再循环到反应中。这使光气损耗最小化且提高了所述方法的经济方面。

[0019] 在根据本发明的方法中采用结合所需操作条件的所需工艺步骤达到了特别令人惊讶的程度,根据现有技术的教导,在比将光气与气态 HCl/光气混合物进行上游分离(例如,通过在吸收介质中吸收光气且随后解吸)更低的压力下将光气从液相转化成气相是有利的(在能源方面)。

[0020] 在这方面,鉴于现有技术,本领域的技术人员无法预测其中 HCl/光气分离与光气气体产生的工艺步骤之间出现反压的工序会导致整个过程在能源方面是有利的。

[0021] 令人惊讶的是,还已发现虽然具有低压,在比光气气体产生更低的压力下进行的 HCl/ 光气分离的第一个工艺步骤会产生具有足够纯度以进一步处理的 HCl 气体。这令人惊讶,因为根据现有技术的教导,第一个工艺步骤中产生的 HCl 气体的纯度随着该步骤中普遍存在的压力而增加。

[0022] 对于本领域的技术人员而言,特别令人惊讶的是,虽然 HCl/ 光气分离的第一个工艺步骤中为低压,但可将尽可能多的光气与含有 HCl 和光气的气体混合物分离,从而使该工艺阶段中的光气损耗低。结合不再需要将光气气体产生的第二个工艺步骤中的气体再循环到 HCl/ 光气分离的第一个工艺步骤中的事实,这会提供较高的光气回收率。

[0023] 在根据本发明的方法中采用所提供的工艺步骤是有利的,因为 HCl/ 光气分离的第一个步骤中产生的料流仅含有少量溶解的 HCl 和溶解的惰性气体。这是特别有利的,因为这会降低对光气气体产生和反应的工艺步骤中的设备的惰性气体负荷,从而能够使这些设备构造得更小。此外还有利的原因是在以下工艺步骤中产生光气气体的能源成本由于少量溶解的 HCl 而降低。此外,可以省去将 HCl 气流再循环到 HCl/ 光气分离步骤中的两级蒸馏(根据现有技术是必要的),因此不必将气流从光气气体产生的第二个工艺步骤再循环到 HCl/ 光气分离的第一个工艺步骤中。通过在 HCl/ 光气分离中选择适当的工艺参数,可调节在第一个工艺步骤中产生的液流中所溶解的 HCl 和惰性气体的含量,以使得不会检测到对反应的不利影响。

[0024] 较高的光气回收率可通过根据本发明的方法结合根据本发明的工艺条件来实现。

[0025] 因此,在所需工艺条件下采用根据本发明的方法一方面可将光气回收和再循环到光气化反应中(这在能源方面是有利的),并且另一方面还会增加所述方法的安全性。另外,根据本发明的方法使得光气回收和光气再循环能够采用较少数量的设备来进行,从而能够降低投资成本。

[0026] 本发明涉及一种用于通过将伯胺与化学计量过量的光气在气相中反应来制备异氰酸酯的方法,其中:

[0027] a) 将胺在高于胺的沸点下在反应器中与光气反应,得到含有异氰酸酯的液流和含有 HCl 和光气的气流;

[0028] b) 首先将步骤 a) 中获得的含有 HCl 和光气的气流分离成含有 HCl 的气流和含有光气的液流;

[0029] c) 然后将步骤 b) 中获得的含有光气的液流中的至少一部分转化成含有光气的气流;并且

[0030] d) 将步骤 c) 中获得的含有光气的气流再循环到步骤 a) 中的反应中;

[0031] e) 步骤 c) 中获得的含有光气的气流的压力高于步骤 b) 中获得的含有光气的液流的压力。

[0032] 气相光气化(步骤 a))

[0033] 在步骤 a) 中,通过与光气反应将胺在气相中光气化通常为现有技术(例如,EP-A-570799、WO-A-2007/014936)已知。

[0034] 在此优选地使用伯胺。优选地使用芳族伯胺,尤其是芳族伯二胺,其可转化成气相而基本上不会分解。

[0035] 优选的芳族胺的实例为甲苯二胺(TDA)(尤其是 2,4-TDA 和 2,6-TDA 及其混合

物)、二氨基苯、萘二胺 (NDA) 以及 2,2' -、2,4' - 或 4,4' - 亚甲基联苯二胺 (MDA) 或其异构体混合物。特别优选的是甲苯二胺 (TDA), 尤其是 2,4-TDA 和 2,6-TDA 及其混合物。

[0036] 其他适当的实例特别是基于具有 2 至 18 个碳原子的脂族烃或脂环族烃的胺 (尤其是二胺)。特别适当的胺为 1,6- 二氨基己烷、1- 氨基 -3,3,5- 三甲基 -5- 氨基甲基环己烷 (IPDA) 和 4,4' - 二氨基二环己基胺。

[0037] 在实施根据本发明的方法之前, 通常将起始胺蒸发并加热到 200℃ 至 600℃, 优选地 200℃ 至 500℃, 并且特别优选地 250℃ 至 450℃, 并且将其送入任选地用惰性气体 (诸如 N₂、He 或 Ar), 或者用惰性溶剂 (例如, 任选地由卤素取代的芳族烃, 诸如氯苯或邻二氯苯) 的蒸气稀释的反应室中。

[0038] 可在任何已知的蒸发设备中对起始胺进行蒸发。优选地使用蒸发系统, 在这些蒸发系统中少量的操作滞留物以较高的循环能力穿过降膜蒸发器, 其中为了使对起始胺的热应力最小化, 上述蒸发方法可任选地通过引入惰性气体和 / 或惰性溶剂的蒸气来实现。或者, 所述蒸发还可以极短的停留时间发生在专用蒸发设备中, 正如 EP1754698 中所述。

[0039] 在根据本发明的方法中, 有利的是相对于待反应的胺基而言使用过量光气。光气与胺基的摩尔比优选地为 1.1 : 1 至 20 : 1, 特别优选地为 1.2 : 1 至 5 : 1。还将光气加热到 200℃ 至 600℃ 的温度, 并且将其送入任选地用惰性气体 (诸如 N₂、He 或 Ar), 或者用惰性溶剂 (例如, 任选地由卤素取代的芳族烃, 诸如氯苯或邻二氯苯) 的蒸气稀释的反应室中。

[0040] 根据本发明的方法通过以下方式来实施, 该方式可使得单独加热的反应物优选地在绝热下经由至少一个混合装置引入至少一个反应室中, 经混合和反应, 同时观察适当的反应时间。然后将气流冷却至高于相应的氨基甲酰氯 (例如甲苯二胺 (TDA) 的酰氯) 的分解点的温度来对异氰酸酯进行冷凝。

[0041] 根据所用胺的类型、起始温度、反应室中的绝热温升、所用胺与光气的摩尔比、惰性气体对反应物的任何稀释度以及所选择的反应压力, 胺基与光气反应以形成异氰酸酯所需的停留时间介于 0.05 和 15 秒之间。

[0042] 对于所考虑的系统 (所使用的胺、起始温度、绝热温升、反应物的摩尔比、稀释气体、反应压力) 而言, 如果此前确定的完成反应的最短停留时间超出不到 20%, 优选地不到 10%, 则可充分地避免二次反应产物 (诸如异氰脲酸酯和碳二亚胺) 的形成。

[0043] 尽可能均匀的反应物混合以及进一步的反应均需发生在该接触时间范围之内, 该范围对于化学反应而言非常有限。进一步的反应优选地发生在未进行回混的情况下, 因为这会扩大接触时间, 从而增加不需要的副产物和二次产物的形成。

[0044] 当实际上实施所述方法时, 由于混合反应物所需的时间而可能与平均接触时间产生偏差。实现较短混合时间的方法原则上是已知的, 其中适当的实例为具有移动或静态混合元件或喷嘴的混合装置或混合室。优选的是在混合室中使用静态混合器, 如同 (例如) EP-A-1362847、EP-A-1526129 或 EP-A-1555258 中所述。根据本发明的方法优选地使用 EP-A-1362847 的第 (0008) 段至第 (0014) 段和第 (0023) 段至第 (0026) 段、EP-A-1526129 的第 (0008) 段至第 (0013) 段和第 (0022) 段至第 (0026) 段或 EP-A-1555258 的第 (0007) 段和第 (0024) 段至第 (0025) 段中所公开的设备。

[0045] 特别优选的是使用具有大致上旋转对称的反应室的反应器, 在这些反应器中,

根据喷射混合器原理,将任选地用惰性气体稀释的气态离析物送入至少一个混合室中 (Chemie-Ing. Techn. 44(1972),第 1055 页,图 10)。送入的料流以优选地为 2-20、特别优选地为 3-15 和非常特别优选地为 4-12 的速率比进入所述反应器的至少一个混合室。优选地,以较高流速将任选地用惰性气体稀释的胺送入所述反应器的至少一个混合室中。

[0046] 优选地,反应室和任何混合装置或混合室均不具有可产生导致二次反应(诸如异氰酸酯或碳二亚胺的形成)的热应力的加热表面,或可引起导致沉积的冷凝的冷却表面。因此,除了任何辐射和耗散损失之外,组分优选地在绝热下反应,同时混合装置和反应器或单独的反应器中的绝热温升经由离析料流的温度、组成和相对比例以及混合装置和反应器中的停留时间来调整。在根据本发明的方法中,也可使所述组分在非绝热情况下反应。

[0047] 在反应室中发生光气化反应之后,优选地包含至少一种异氰酸酯、光气和氯化氢的气态反应混合物不含所形成的异氰酸酯。这可例如由一个工序来完成,在该工序中,以针对其他气相光气化反应所推荐的方式将不断离开反应室的混合物(优选地包含至少一种异氰酸酯、光气和氯化氢)在其离开反应室之后于惰性溶剂中冷凝 (EP-A-0749958)。

[0048] 然而,优选地所述冷凝按如下方式进行:根据本发明的方法中使用的反应室具有至少一个区域,其中喷洒有一种或多种适当的液流(“骤冷液”),以便防止所使用的胺与光气发生反应而形成相应的异氰酸酯。如 EP-A-1403248 中所述,这在不使用冷表面的情况下可快速冷却气体混合物。

[0049] 在根据本发明的方法的一个特别优选的形式中,所述至少一个区域(冷却区)与骤冷阶段成一体化,例如 EP-A-1403248 中所公开。在一个特别优选的形式中,使用了若干冷却区,这些区域中的至少两个冷却区与骤冷阶段成一体化并进行操作。关于设计和操作方面,这公开于 EP-A-1935875 中。

[0050] 作为反应器的至少一个冷却区与骤冷阶段进行一体化结合的替代形式(如 EP-A-1935875 中所公开),还可使若干反应器的冷却区与骤冷阶段进行相应的一体化结合。然而,优选的是反应器的至少一个冷却区与骤冷阶段进行一体化结合。

[0051] 在根据本发明的方法的一个优选的实施方式中,根据本发明与所需反应条件一起使用的反应器的物料通过量为 > 1 吨胺/小时,优选地为 2-50 吨胺/小时。这些值特别优选地适用于甲苯二胺、1,6-二氨基己烷和异佛尔酮二胺。物料通过量在此应被理解为每小时可以有所述物料通过量的胺在反应器中转化。

[0052] 与所选择的冷却类型无关,优选地选择至少一个冷却区的温度,一方面使得该温度高于与异氰酸酯相对应的氨基甲酰氯的分解点,并且另一方面使得异氰酸酯以及任选地同时用作胺蒸气流和/或光气流中的稀释剂的溶剂尽可能地冷凝或尽可能地溶解于所述溶剂中,而任选地同时用作稀释剂的过量光气、氯化氢和惰性气体在尽可能未冷凝或不溶解的情况下经过冷凝或骤冷阶段。特别适用于选择性地从气态反应混合物中获得异氰酸酯的是保持在 80 至 200°C,优选地 80 至 180°C 的温度下的溶剂(如氯苯和/或二氯苯),或者保持在这些温度范围内的异氰酸酯或异氰酸酯与氯苯和/或二氯苯的混合物。根据给定温度、压力和组成的物理数据,本领域的技术人员易于预测有多少重量比的异氰酸酯在骤冷器中冷凝或通过骤冷器而未冷凝。同样,易于预测有多少重量比的任选地用作稀释剂的过量光气、氯化氢和惰性气体通过骤冷器而未冷凝或溶解于骤冷液中。

[0053] 离开冷凝或骤冷阶段的气体混合物优选地不含残余的异氰酸酯,但在下游气体洗

涤器中存在适当的洗涤液。

[0054] 优选地,然后通过冷凝或骤冷阶段中的溶液或混合物的蒸馏操作来纯化异氰酸酯。

[0055] 然后在步骤 b) 中将步骤 a) 中获得的至少含有 HCl 和光气的气流分离成含有 HCl 的气流和含有光气的液流。

[0056] HCl/ 光气分离 (步骤 b))

[0057] 根据本发明,在步骤 b) 的 HCl/ 光气分离中将离开步骤 a) 的至少含有 HCl 和反应中未反应的过量光气的气体混合物分离成主要含有 HCl 的气流和含有光气的液流。

[0058] 连同反应耦合产物、HCl 和未反应的过量光气,来自步骤 a) 并进入步骤 b) 的分离中的气体混合物还可任选地含有惰性气体和 / 或溶剂和 / 或反应副产物和 / 或痕量反应产物。可能提及的惰性气体的实例为氮气、氦气、氩气、光气制备中的过量 CO, 以及 CO₂。可能提及的反应副产物的实例为光气制备中的副产物, 诸如四氯化碳、氯仿、一氯甲烷、CO₂ 和甲烷。

[0059] 进入步骤 b) 的分离中的气体混合物通常含有 1 至 50 重量%的 HCl, 优选地 3-40 重量%的 HCl, 特别优选地 5-35 重量%的 HCl 且非常特别优选地 7.5-30 重量%的 HCl (基于气体混合物的重量)。该气体混合物通常含有 5-90 重量%的光气, 优选地 15-85 重量%的光气, 特别优选地 25-80 重量%的光气且非常特别优选地 40-75 重量%的光气 (基于气体混合物的重量)。所述气体混合物的溶剂含量通常为 0.01-60 重量%, 优选地为 0.05-40 重量%, 并且特别优选地为 0.1-10 重量% (基于气体混合物的重量)。所述溶剂可为蒸气或液态形式。所述气体混合物还可含有通常总量为 0-10 重量%, 优选地为 0.0001-8 重量%, 并且特别优选地为 0.001-5 重量%的惰性气体 (基于气体混合物的重量)。所述气体混合物通常可含有 0-10 重量%, 优选地 0.001-7.5 重量%和特别优选地 0.05-5 重量%的反应产物 (基于气体混合物的重量)。

[0060] 除非相应段落中另外界定, 否则该文件中给出的所有组成均基于相对于特定总料流重量的特定组分重量。

[0061] 对离开步骤 a) 的含有 HCl 和反应中未反应的过量光气的气流进行的根据本发明的分离可具有各种实施方式。一种适当的方法为部分冷凝, 然后洗涤。完全或部分冷凝, 然后汽提也是适当的。该工艺步骤的另一个适当的实施方式为在溶剂中吸收。具体地讲, 所述吸收在还用于骤冷的溶剂中进行。特别优选的是使用骤冷中所用的相同溶剂。

[0062] 在一个优选的实施方式中, 步骤 b) 通过吸收来进行。在一个特别优选的实施方式中, 所述吸收发生在任选地结合部分冷凝阶段的连续至少两个吸收步骤中, 其中至少一个吸收步骤在等温下进行且至少一个在绝热下进行。非常特别优选地, 第一个吸收步骤在等温下进行且接下来的一个在绝热下进行。在优选的实施方式中, 所述吸收发生在用于反应的溶剂中。在一个特别优选的实施方式中, 反应中所用的相同溶剂还用于绝热和等温吸收步骤中。根据另一个优选例, 离开最后一个吸收阶段的气体通过冷凝残余的痕量光气和溶剂来进一步纯化, 所述冷凝通过热交换器进行冷却来实现。在一个优选的实施方式中, 等温吸收和随后的绝热吸收在一台设备中进行, 还特别优选的是使用相同的设备来冷却离开吸收阶段的气流。这具有减少法兰数量且在处理光气时有助于增加安全性的优点。其还具有节能的优点, 因为连接管道中的能量损耗由于一台设备中的紧凑设计而最小化。

[0063] 在一个非常特别优选的实施方式中,离开步骤 a) 的气体混合物在进入吸收阶段之前进行部分冷凝,以得到液流和气流。优选地,该冷凝通过以下方式进行,该方式可使得所述液流含有光气、任选地溶剂和仅少量的溶解的 HCl,并且可使得所述气流含有 HCl 和任选地光气和惰性气体。将部分冷凝中获得的气流送入吸收阶段。冷凝阶段优选地在 -40 至 0℃ 的温度,特别优选地在 -20 至 0℃ 的温度下发生。冷凝优选地在管壳式热交换器中进行,非常优选地在立式管壳式热交换器中进行。特别优选地,料流自上至下流过所述设备。可任选地添加溶剂以提高冷凝作用。溶剂温度优选地低于 10℃,特别优选地低于 0℃。溶剂可能含有或可能不含有光气。

[0064] 在另一个非常特别优选的实施方式中,冷凝阶段中的蒸气随后以逆流方式通过反应中使用的溶剂,从而光气,任选地连同痕量 HCl 和 / 或惰性气体和 / 或反应副产物一起在所述溶剂中吸收。优选地,气体通过吸收阶段自下至上上升且溶剂在重力下自上至下贯穿整个吸收阶段。在一个特别优选的实施方式中,在所述设备底部将冷凝阶段中获得的液流与从吸收阶段中流出的液流合并。

[0065] 在另一个优选的实施方式中,将 -40 至 0℃、优选地 -20 至 -10℃ 的温度下的溶剂用于绝热吸收步骤中。根据另一个优选例,该溶剂含有小于 1000ppm,优选地小于 500ppm 和特别优选地小于 250ppm 的光气。在一个特别优选的实施方式中,将已负载有绝热吸收步骤中的光气的溶剂用于等温吸收中。然而,还可以想到通过附加使用或仅使用含有光气的其他溶剂流(例如,在光气化设备的蒸馏阶段中获得的那些)来实施等温吸收步骤。在一个优选的实施方式中,绝热温升为 0.1-20℃,尤其为 2-5℃。

[0066] 引入吸收步骤中的溶剂量为进入工艺步骤 a) 中的气体混合物的重量的 0.1-5 倍,优选地为 0.15-3 倍。所用溶剂的引入量、温度和组成的选择,任选地结合工艺参数(例如 HCl/ 光气分离中的压力和温度)的调整可能影响离开步骤 b) 的吸收阶段的气流的质量和离开步骤 b) 的含有光气的液流的组成。

[0067] 等温吸收步骤优选地在管壳式热交换器(尤其是立式管壳式热交换器)中进行。从而在产生时直接将洗涤液中放出的吸收热量转移至热交换器的表面,并且将其耗散。优选地,所述设备在夹套侧上冷却且冷却介质在 -40 至 0℃ 的温度,特别优选地在 -25 至 -10℃ 的温度下进入。管子的数量可在较宽的范围内变化且仅受管子制造技能限制。可以想到的是,使设备具有 100 至 6000 根长度为 1 至 10m、优选地 3 至 8m 的管子。管径可在 10 和 200mm 之间变化且优选地在 20-100mm 的范围内。为了扩大接触面积,这些管子可任选地用填充材料完全或部分填充。各种适当的填料或填充体系统为本领域的技术人员所知。

[0068] 离开等温吸收步骤的气流优选地主要含有 HCl 和惰性气体,以及残余量的尚未吸收的光气。气体温度通常介于 -20℃ 和 10℃ 之间,优选地介于 -20 和 0℃ 之间。离开等温吸收步骤的气流通常还含有最高达 5 重量%,优选地最高达 4 重量%和特别优选地最高达 3 重量%的光气(在每种情况下均基于气体混合物的重量)。离开等温吸收步骤的气流通常还含有大于 0.05 重量%,优选地大于 0.1 重量%和尤其大于 0.15 重量%的光气(在每种情况下均基于气体混合物的重量)。

[0069] 优选地紧接等温吸收步骤的绝热吸收步骤优选地在可配备有塔板、填料或填充体的塔中进行。绝热吸收步骤优选地具有 1 至 50 个理论塔板,特别优选地 2 至 40 个理论塔板。吸收塔的长度可为 2-25 米,优选地为 3-18 米。所述塔的直径仅受塔制造技能限制,并

且通常在 250–5000mm 的范围内,优选地在 500–4000mm 的范围内。

[0070] 在一个优选的实施方式中,等温和绝热吸收阶段中的总压力损耗小于 250 毫巴,优选地小于 200 毫巴,并且特别优选地小于 150 毫巴。这意味着进入等温吸收阶段的气体的压力高于离开绝热吸收阶段的气体的压力不超过 250 毫巴,优选地不超过 200 毫巴,并且特别优选地不超过 150 毫巴。

[0071] 从(多个)吸收阶段和(多个)冷凝阶段中流出的液流现优选地仅负载有极少量的溶解的 HCl 和/或溶解的惰性气体且可在未进一步纯化的情况下转到根据本发明的第二个工艺步骤(即光气气体产生)中。优选地,将从冷凝阶段和吸收阶段中流出的料流合并,并且将其作为普通料流转入到步骤 c) 中的光气气体产生的第二个工艺步骤中。

[0072] 在另一个优选的实施方式中,步骤 b) 通过塔中的吸收来进行,同时吸收热量通过外部冷却器来耗散。在该特定实施方式中,首先将离开步骤 a) 的气体混合物部分冷凝。将残余气流引入吸收塔的底部并用溶剂以逆流方式洗涤,同时吸收热量通过外部热交换器来耗散。这可优选地通过除去吸收塔上各点处的所有或部分液体(优选地所有液体)且通过外部冷却器冷却来实现,同时优选地将所述液体冷却 5°C 以上,尤其 10°C 以上。优选地,然后将所述液体送回到相应的采液点下面的吸收塔中。吸收塔通常具有 1–50 个理论塔板,优选地 1–30 个理论塔板。吸收塔可配备有填料、填充体或塔板,优选地填料和塔板。所述塔中的吸收优选地在采液点之间绝热进行,其中绝热温升通常在 0.1–20°C,优选地 0.1–10°C 的范围内。

[0073] 步骤 b) 的实施方式的另一个可能的实施例为部分或完全冷凝光气,然后在塔中蒸馏或汽提,以从光气底部产物中除去溶解的 HCl,然后用溶剂洗涤在第一个步骤中获得的 HCl 塔顶产物,以便在冷凝之后吸收气流中剩余的光气。

[0074] 在该实施方式中,首先任选地在不同的温度范围下将离开步骤 a) 的气体混合物在一台或多台设备中完全或部分地冷凝。部分或完全冷凝在介于 –40 和 0°C 之间的温度,优选地在 –40 至 –10°C 的温度下进行。这会产生含有光气和/或溶剂和/或反应副产物的液流,和溶解的惰性气体和溶解的 HCl,以及主要含有 HCl 和未冷凝的光气的气流。

[0075] 因为液流还含有过量的溶解的 HCl 和/或溶解的惰性气体,从而使接下来的工艺步骤中需要不必要的大型设备,所以需要汽提或蒸馏来降低溶解的 HCl 和/或溶解的惰性气体的比例。另外,因为冷凝中获得的 HCl 气流还含有过量的未冷凝的光气,从而需要进一步纯化 HCl,所以需要对该料流进行洗涤。

[0076] 优选地,将料流一同或分别转至蒸馏塔中。所述塔优选地具有浓缩段或汽提段。优选地,浓缩段具有 1–20 个理论塔板且汽提段同样具有 1–20 个理论塔板。蒸馏塔可配备有塔板、填料或填充体。优选地将料流送入所述塔的汽提段和浓缩段之间。优选地,将所含的溶解的 HCl 和/或溶解的惰性气体除去的蒸馏在 5–150°C、优选地 5 至 50°C 的底部温度下进行。顶部蒸馏温度通常在 –20 至 30°C,优选地 –10 至 0°C 的范围内。优选地,蒸馏塔中的压差(即最低分离元件和最高分离元件之间的压差)小于 250 毫巴,优选地小于 200 毫巴。

[0077] 作为蒸馏的替代形式,可例如用氮气对液流进行汽提。

[0078] 作为蒸馏或汽提的底部产物获得的液流现仅负载有少量的溶解的 HCl 和/或惰性气体且可转到步骤 c)。

[0079] 除 HCl 之外,从蒸馏塔或汽提塔中流出的蒸气流还含有大量光气,因此如果需要

回收尽可能多的光气,则合理的是进一步处理该料流。在一个可能的实施方式中,将来自所述塔的蒸气流连同在冷凝阶段中获得的气流一起用溶剂进行洗涤。优选地,所述洗涤通过光气化反应中所用的相同溶剂来进行。这优选地通过将气体以逆流方式与溶剂接触来实现;特别优选地,气体自下至上流动,而溶剂在重力下自上至下流动。所述洗涤通常在-40至10℃、优选地-15至0℃的顶部温度下进行,并且优选地在绝热下进行,其中绝热温升通常在0.1-20℃,优选地0.1-10℃的范围内。另一种可能是通过外部冷却器来耗散吸收热量,例如通过回收一个或多个点处的所有或部分液体且在冷却之后将其再循环来实现。洗涤器可配备有填料、填充体或塔板。洗涤器通常具有1-25个理论塔板。在洗涤器底部获得主要含有溶剂和光气的液流,并且在洗涤器顶部获得主要含有HCl和/或痕量光气和/或痕量溶剂的气流。为了进一步提高所述气流的纯度,有利的是通过在热交换器中进一步冷却料流来对痕量光气和/或溶剂进行冷凝。

[0080] 在该实施方式中,优选地将从洗涤器中获得的液流与从蒸馏塔底部获得的液流混合且将其作为混合料流而转到步骤c)。

[0081] 用于实施步骤b)的所有所述替代方法均会产生气流和液流。含有HCl的气流具有足够的纯度且通常可在无需额外纯化的情况下进行进一步处理。

[0082] 离开步骤b)的含有HCl的气流主要含有HCl和任选地痕量光气。除HCl之外,所述料流还可含有惰性气体和/或溶剂,以及痕量反应副产物。所述料流含有80-100重量%,优选地90-100重量%和特别优选地95-100重量%的HCl(基于含有HCl的气流的重量)。该气流含有至多0.8重量%,优选地至多0.4重量%和特别优选地至多0.2重量%的光气(基于含有HCl的气流的重量)。为了优化能源,可优选的是使得离开步骤b)的气流中含有至少1重量ppm的光气,优选地至少5重量ppm的光气(基于含有HCl的气流的重量)。该料流还可含有0-10重量%,优选地0.01-7.5重量%和特别优选地0.05-5重量%的惰性气体(基于含有HCl的气流的重量),以及0-1重量%,优选地0.001-0.5重量%和特别优选地0.05-0.2重量%的溶剂(基于含有HCl的气流的重量)。反应副产物的可能的含量通常为至多1重量%,优选地至多0.5重量%和特别优选地0.25重量%(基于含有HCl的气流的重量)。

[0083] 离开工艺步骤b)的气流通常在1至4巴的绝对压力下,优选地在1.01至3巴的绝对压力下,并且特别优选地在1.02至2巴的绝对压力下,并且通常在-40至30℃,优选地-20至20和特别优选地-15至10℃的温度下。所述工艺步骤中的出口被理解为是指属于该工艺步骤的最后一台设备的排气口。

[0084] 除光气之外,离开步骤b)的含有光气的液流通常还可含有溶剂和/或溶解的HCl和/或溶解的惰性气体,以及任选地溶解的反应副产物。该料流含有30-90重量%,优选地35-85重量%,特别优选地38-75重量%和非常特别优选地40-70重量%的光气(基于含有光气的液流的重量)。该料流还可含有10-70重量%,优选地15-65重量%和特别优选地25-60重量%的溶剂(基于含有光气的液流的重量),以及0-5重量%,优选地0.1-3.5重量%和特别优选地至多0.5-2.5重量%的溶解的HCl(基于含有光气的液流的重量)。该液流还可任选地含有溶解的惰性气体,其总量为至多1重量%,优选地至多0.5重量%和特别优选地0.1重量%(基于含有光气的液流的重量)。该料流含有总量为1重量ppm,优选地10重量ppm的溶解的惰性气体(基于含有光气的液流的重量)。所存在的任何反应副产物

的含量通常为 0-5 重量%，优选地为 0.001-3 重量%和特别优选地为 0.05-2.5 重量%（基于含有光气的液流的重量）。

[0085] 离开第一个工艺步骤的含有光气的液流通常在 -40 至 20℃，优选地 -25 至 15℃，特别优选地 -20 至 10℃和非常特别优选地 -15 至 8℃的温度。在离开所述工艺步骤时，所述料流通常在 1 至 4 巴的绝对压力下，优选地在 1.01 至 3 巴的绝对压力下，并且特别优选地在 1.02 至 2 巴的绝对压力下。针对含有光气的液流的工艺步骤中的出口被理解为是指属于该工艺阶段的（多台）设备的排液口，其中将该点处测得的压力针对所述（多台）设备中的液柱的静水压力进行校正。

[0086] 在步骤 b) 中产生的含有光气的液流中，根据本发明的低含量的溶解的 HCl 和 / 或溶解的惰性气体在能源方面对步骤 c) 中的光气气体产生具有有利的影响，因为步骤 c) 中待产生的气体的总量由此更少，所以步骤 c) 中需要较低的能量消耗。此外，在步骤 b) 中产生的含有光气的液流中，根据本发明的低含量的溶解的 HCl 和 / 或溶解的惰性气体不会沿着光气气体路径在下游设备中产生难以承受的惰性气体负荷。

[0087] 光气气体产生（步骤 c)）

[0088] 根据本发明，将从步骤 b) 中的 HCl/ 光气分离中获得的含有光气的液流转到步骤 c) 中的光气气体产生。因为根据本发明，离开步骤 c) 中的光气气体产生的气体的压力高于离开步骤 b) 中的 HCl/ 光气分离的含有光气的液流的压力，所以从步骤 b) 转到步骤 c) 的液流必须克服压差。这可通过将设备巧妙地放置在不同高度处或通过施加气体压力经由重力来实现。优选地通过泵来实现。可连续地或分批地（优选连续地）将所述液流从步骤 b) 转到步骤 c)。

[0089] 根据本发明，步骤 c) 中的光气气体产生通过以下方式进行，该方式可使得从步骤 b) 中获得的含有光气的液流在步骤 c) 中分离成气流和液流。这可优选地通过蒸馏或部分蒸发来实现。

[0090] 在一个优选的实施方式中，步骤 c) 中的光气气体产生通过以下方式进行，该方式可使得步骤 b) 中的含有光气的液流分离成主要含有光气和惰性气体的气流，以及液流。根据本发明，该工艺步骤（步骤 c)）中的压力高于 HCl/ 光气分离（步骤 b)）中获得的液流的压力。

[0091] 在一个优选的实施方式中，步骤 c) 中的光气气体产生发生在具有 1-80 个理论塔板、优选地 2-45 个理论塔板的蒸馏塔中。所述塔可包含汽提段和 / 或浓缩段，优选地两者。优选地，汽提段具有 1-40 个理论塔板，特别优选地 1-20 个理论塔板，并且浓缩段具有 1-40 个理论塔板，特别优选地 1-20 个理论塔板。蒸馏塔可配备有塔板、填料或填充体，其中塔板或填料是优选的。适当的塔板或填料为本领域的技术人员所知，其中可能提及但未暗示限制的实例为具有结构的金属板或机织织物填料，或者泡罩板、筛板或阀板。

[0092] 所述塔通常在 100 至 250℃，优选地 120 至 230℃和特别优选地 140-220℃的底部温度下运行。

[0093] 蒸馏塔中的压差通常小于 400 毫巴，优选地小于 300 毫巴且尤其小于 200 毫巴。压差在此应被理解为是指所述塔的顶部和底部之间的压差。

[0094] 在一个优选的实施方式中，所述塔设有塔顶冷凝器，该塔顶冷凝器特别优选地插入该塔中。塔顶冷凝器通常在 -40 至 20℃，优选地 -30 至 10℃和特别优选地 -25 至 0℃的

冷却介质进入温度下运行。在一个特别优选的实施方式中,整个塔顶冷凝器中的气体的压差小于 150 毫巴,特别优选地小于 100 毫巴。塔顶冷凝器产生的所有或部分冷凝物可被再循环到所述塔中和 / 或回收;优选地,所有冷凝物均被再循环到所述塔中。

[0095] 所述塔的底部处的能量供应可通过任何可想到的蒸发器来提供,其实例为自然循环蒸发器、升膜蒸发器和降膜蒸发器。降膜蒸发器是特别优选的。

[0096] 在一个优选的实施方式中,将从步骤 b) 中获得的液流送入所述塔的中部,优选地在所述塔的浓缩段和汽提段之间。

[0097] 在一个特别优选的实施方式中,所述塔另外具有顶部进料位置,所述进料位置优选地设置在浓缩段上方。在一个特别优选的形式中,该位置为进液位置。在一个非常特别优选的实施方式中,通过该进料位置引入液态光气。

[0098] 任选地送入所述塔的顶部的液态光气通常在 -30 至 10°C , 优选地 -20 至 0°C 的温度下。该料流通常主要含有光气,即光气含量介于 95 和 100 重量%之间;优选地,光气含量介于 98 和 100 重量%之间(基于该料流的重量)。可通过将液态光气送入所述塔的顶部来减少能量需求。

[0099] 在另一个实施方式中,所述塔另外可具有针对气流进料位置。该进料位置优选地位于浓缩段的下方或上方,或者位于汽提段的下方。

[0100] 在另一个可能的实施方式中,步骤 c) 中的光气气体产生通过以下方式进行,该方式可使得步骤 b) 中的含有光气的液流通过部分蒸发而分离成含有光气和任选地惰性气体的气流,以及液流。在此,根据本发明,步骤 c 中的光气气体产生中的压力高于 HCl / 光气分离(步骤 b)) 中获得的液流的压力。

[0101] 鉴于此,将从步骤 b) 中获得的液流送入由外部加热介质加热的蒸发器中。该蒸发器的底部温度在 30 至 250°C 的范围内,优选地在 70 至 230°C 的范围内,并且特别优选地在 100 – 220°C 的范围内。

[0102] 除了步骤 b) 中的液流之外,还可将另一种液态光气流引入蒸发器中。该其他液态光气流通常在 -30 至 10°C , 优选地 -20 至 0°C 的温度下。该料流通常主要含有光气,即光气含量介于 95 和 100 重量%之间;优选地,光气含量介于 98 和 100 重量%之间(基于该料流的重量)。

[0103] 将所述液体在蒸发器中部分蒸发,即从蒸发器中不连续或优选地连续地排放液体。

[0104] 例如通过吹入惰性气体(诸如氮气)还可在各种实施方式中实现光气气体产生。

[0105] 在步骤 c) 中的光气气体产生中获得的气流主要含有光气。除光气之外,该料流还可含有惰性气体和 / 或溶剂和 / 或反应副产物和 / 或 HCl 。该料流通常含有 80–100 重量%, 优选地 85–99.9 重量%, 特别优选地 90–99.8 重量%和非常特别优选地 92–99.7 重量%的光气(基于该气流的重量)。该料流还可含有最高达 20 重量%的汽化溶剂, 优选地最高达 15 重量%的溶剂以及特别优选地介于 5 重量%和最高达 10 重量%之间的溶剂(基于该气流的重量)。为了优化能量输入,合理的是使得该气流具有一定的溶剂含量,其通常为至少 5 重量 ppm, 优选地为至少 10 重量 ppm 和特别优选地为至少 25 重量 ppm(基于该气流的重量)。该料流可通常含有总量为至多 1 重量%, 优选地至多 0.5 重量%和特别优选地 0.1 重量%的惰性气体(基于该气流的重量)。该料流还可含有至多 5 重量%, 优选地至多 4.0 重

量%和特别优选地至多 3.5 重量%的 HCl (基于该气流的重量)。所存在的任何反应副产物的含量通常最高达 5 重量%,优选地最高达 4 重量%和特别优选地最高达 2.5 重量% (基于该气流的重量)。

[0106] 在离开该工艺步骤时,光气气体产生中获得的含有光气的气流通常在 -10 至 100℃,优选地 0-80℃和特别优选地 5-70℃的温度下。在离开该工艺步骤时,获得的气流的压力通常为 1.05 至 6 巴 (绝对压力),优选地为 1.3 至 6 巴,并且特别优选地为 1.6 至 6 巴。所述工艺阶段中的出口被理解是指进行步骤 c) 的 (多台) 设备的排气口。

[0107] 根据本发明,步骤 c) 中获得的含有光气的气流的压力始终高于步骤 b) 中获得的含有光气的液流的压力,其中将与含有光气的气流在离开进行步骤 c) 的 (多台) 设备时的压力相关的所需压差以及步骤 b) 中获得的含有光气的液流在离开进行步骤 b) 的 (多台) 设备时的压力针对所述 (多台) 设备中的液柱的静水压力进行校正。通常该压差优选地为至少 50 毫巴,特别优选地为至少 100 毫巴且非常特别优选地为至少 250 毫巴;其通常不超过 100 巴。该压差可优选地通过泵对步骤 b) 中获得的含有光气的液流进行施加,所述泵优选地位于进行步骤 b) 和 c) 的设备之间。

[0108] 此外,步骤 c) 中获得的含有光气的气流的压力优选地始终高于步骤 b) 中获得的含有 HCl 的气流的压力,其中步骤 c) 中的气流的出口与步骤 b) 中的含有 HCl 的气流的出口之间的压差优选地为至少 50 毫巴,优选地为至少 100 毫巴,并且特别优选地为至少 250 毫巴。步骤 b) 和步骤 c) 之间的压差通常不超过 100 巴。

[0109] 因此,在步骤 d) 中,由于该增压作用,可优选地将离开步骤 c) 中的光气气体产生的含有光气的气流转至步骤 a) 中的反应中,而在气体路径中无需使用升压元件。在气体路径中无需使用升压元件提高了所述方法的安全性,因为不再需要提供具有气密性密封件的旋转部件,且提供这种旋转部件在安全规程方面难以实现。同样,然后可优选地将步骤 a) 中的反应中形成的所有或部分气流转至步骤 b) 中的 HCl/ 光气分离,而无需使用升压元件。特别优选地,由此在气体侧完全无需将升压元件用于光气线路 (步骤 a) 至 d)) 中。

[0110] 步骤 c) 中的光气气体产生中获得的液流主要由溶剂组成。除了溶剂,该料流还可含有反应副产物。该料流还可含有一定量的光气。该液流通常含有 80-100 重量%,优选地 85-99.9 重量%,特别优选地 90-99.8 重量%和非常特别优选地 95-99.7 重量%的溶剂 (基于该液流的重量)。

[0111] 该料流还可含有最高达 20 重量%,优选地最高达 15 重量%,特别优选地最高达 10 重量%和非常特别优选地最高达 7 重量%的溶解的光气 (基于该液流的重量)。为了优化能量输入,合理的是使得该液流具有一定的光气含量,其通常为至少 1 重量 ppm,优选地为至少 3 重量 ppm 和特别优选地为至少 8 重量 ppm (基于该液流的重量)。该料流通常负载有总量为至多 0.5 重量%,优选地至多 0.1 重量%和特别优选地 0.05 重量%的溶解的惰性气体 (基于该液流的重量)。该料流还可含有至多 1 重量%,优选地至多 0.1 重量%和特别优选地至多 0.05 重量%的 HCl (基于该液流的重量)。所存在的任何反应副产物的含量通常最高达 5 重量%,优选地最高达 4 重量%和特别优选地最高达 2.5 重量% (基于该液流的重量)。

[0112] 为了优化根据本发明的工艺步骤的能量消耗,任选地合理的是将步骤 b) 中的 HCl/ 光气分离中获得的含有光气的液流直接地 (即无需进一步改变工艺技术) 或间接地

(即在进一步改变工艺技术之后)转到步骤 c) 中的光气气体产生。

[0113] 工艺技术变化就本专利而言被理解为是指组成、压力或温度的变化。

[0114] 优选地,将从步骤 b) 中获得的液流间接地转到步骤 c) 中的光气气体产生。特别优选地,所述液流的温度被改变,优选地升高,其中步骤 b) 中的出口与步骤 c) 中的入口之间的料流的温度升高通常介于 0.5 和 220℃ 之间,优选地介于 1 和 200℃ 之间,并且特别优选地介于 5 和 175℃ 之间。

[0115] 特别优选地,所述温度通过与设备中的至少一种其他液体料流进行交换而升高。该交换优选地发生在热交换器,诸如管壳式热交换器或板式热交换器,优选地管壳式热交换器中。

[0116] 为了使设备消费最小化并由此使投资成本最小化,合理的是限制将这些工艺技术变化应用到料流中的设备的总数。通常,将这些工艺技术变化应用于最多 15 台串联设备中,优选地最多 10 台串联设备中,并且特别优选地最多 8 台串联设备中。该限制减少了连接管道和法兰的数量并由此降低了渗漏风险,从而增加了所述方法的安全性。

[0117] 为了优化根据本发明的工艺步骤的能量消耗,任选地合理的是,在将步骤 c) 中获得的液流进一步用于整个方法中之前,将工艺技术变化应用于该液流中。

[0118] 该料流的全部或部分可任选地用作步骤 b) 中的 HCl/ 光气分离中的溶剂。这特别有利于从所述方法中除去低沸点反应产物和步骤 b) 中获得的气流。

[0119] 根据本发明的方法使得可以实现较高的光气回收率。光气回收率被理解为是指经由根据本发明的步骤 b) 从离开反应器的至少含有 HCl 和反应中未反应的过量光气的气体混合物中分离的光气与经由步骤 c) 中获得的气流再循环到根据步骤 a) 的反应中的光气的比例。

[0120] 通过对进入工艺步骤 b) 的气流中的光气量与离开工艺步骤 c) 的气流中的光气量求商的百分比,并且减去已送入的任何新鲜光气来计算光气回收率。

[0121] 通常,光气回收率大于 90%,尤其大于 93%,优选地大于 95%,并且特别优选地大于 98%。

[0122] 根据本发明的方法有利地提供了在整个光气气体空间中无需针对气态光气使用升压元件的可能性。优选地省去这些部件增加了生产设备的安全性,因为它们通常具有轴密封件,而轴密封件在技术上很昂贵且在使用气态光气时在安全规程方面存在问题。此外,使用升压元件通常很耗能,因此通过省去这些升压元件来改善对设备的能量需求。

[0123] 升压元件就本专利而言应被理解为是指升高气流压力的工业装置。这意味着进入所述装置的气体的压力低于离开所述装置的气体的压力。可想到的升压元件的实例为压缩机、冷凝器或喷射器。

[0124] 就本发明而言,光气气体空间应被理解为是指大量光气以气态形式存在的气体空间。大量光气应被理解为是指气体空间的光气含量为 > 1 重量%。具体地讲,整个光气气体空间应被理解为是指开始光气气体产生(步骤 c))、光气再循环(步骤 d))、光气化(步骤 a)) 和 HCl/ 光气分离(步骤 b)) 的工艺段、以及光气制备的区域。

[0125] 光气再循环(步骤 d))

[0126] 将从根据本发明的方法中的步骤 c) 中获得的所有或部分气流再循环到根据步骤 a) 的反应中。优选地,将该料流的全部再循环到根据步骤 a) 的反应中。具体地讲,无需将

步骤 c) 中获得的一部分气流再循环到 HCl/ 光气分离 (步骤 b)) 中。

[0127] 可以想到的是, 将步骤 c) 中获得的气流经调节或未经调节地分配在反应器中 ; 经调节的分配是优选的。引入从步骤 c) 中获得的气流以及任选地光气制备中获得的气流的反应器的数量必须为至少一个。然而, 也可能是较多数量的反应器, 所述数量优选地为小于 20。还可以想到的是, 在使用大于一个反应器的情况下, 一个或多个反应器仅接收新鲜光气, 而其余的反应器仅被提供从步骤 c) 中的光气气体产生中获得的气流。

[0128] 另一种可能是, 在步骤 a) 中从若干反应器中获得的气流需在转到步骤 b) 中的 HCl/ 光气分离之前合并。优选地, 最高达 20 个反应器及其离开步骤 a) 的相应气流与步骤 b) 中的普通 HCl/ 光气分离相关。鉴于此, 可将所述气流一起转到工艺步骤 b), 将其单独或部分合并。工艺步骤 a) 中制备的异氰酸酯可以相同或不同。

[0129] 可以不同方式将光气化所需的新鲜光气 (即氯气与一氧化碳反应通常产生的光气) 引入根据本发明的方法中。就本专利申请而言, 新鲜光气被理解为是指未直接来自根据本发明的方法的光气。优选的是在光气合成之后通常来自氯气和一氧化碳而不通过反应阶段的光气, 其中光气转化率大于光气合成中制备的光气的转化率的 5%。

[0130] 在一方面, 可以使用呈气态形式的新鲜光气。该气态光气可与从步骤 c) 中的光气气体产生中获得的气流混合且作为普通料流而转到步骤 a) 中的光气化反应器中。这在现有技术 (例如 EP-A-2028179) 是已知的。可任选地结合步骤 c) 中的光气制备中获得的气态料流将新鲜的气态光气一起或分别转到用于步骤 a) 中的光气化反应的反应器中。

[0131] 还可以将光气制备中获得的新鲜的气态光气流连同离开反应器的料流一起转到步骤 b) 中的 HCl/ 光气分离中。根据 EP-A-1849767 的教导, 这有利于汽提出 HCl 中的杂质, 以得到特别纯的 HCl 流。

[0132] 另一种可能是将呈气态形式的新鲜光气转到步骤 c) 中的光气气体产生。这是有利的, 因为气体的引入由于汽提作用而有利于该工艺步骤中液流的蒸发。

[0133] 如果将新鲜光气以气态形式引入根据本发明的方法中, 则光气制备中的压力高于步骤 c) 中获得的气流的压力。通常, 光气制备中的压力比步骤 c) 中的压力高至少 50 毫巴, 优选地高至少 80 毫巴, 并且特别优选地高至少 100 毫巴。光气制备与步骤 c) 中获得的气流之间的压差通常不超过 100 巴。

[0134] 另一方面, 还可以首先将新鲜光气液化, 从而通过尽可能地除去光气制备的惰性气体和副产物来将其纯化。在这种情况下, 可将所得液态光气转到步骤 b) 中的 HCl/ 光气分离。然而, 还可以将该液态光气转到步骤 c) 中的光气气体产生。另一种可能是, 将以该方式产生的液态光气在单独的设备中蒸发, 以得到气态光气流, 可根据前一段描述的可能性将该气态光气流引入根据本发明的方法中。

[0135] 如果首先液化新鲜光气, 则光气制备中的压力与步骤 c) 中的压力无关, 即光气制备中的压力可高于、等于或低于步骤 c) 中的压力 ; 通常光气制备中 (新鲜光气) 的压力高于步骤 c) 中的压力。唯一的基本特征在于, 液化的新鲜光气被送入根据本发明的方法中。这可通过将设备巧妙地放置在不同高度处或通过施加气体压力经由重力来实现。优选地通过泵来实现。可连续地或分批地 (优选连续地) 将液化的新鲜光气转到根据本发明的方法中。

[0136] 优选地, 通过将光气制备以所述方式与根据本发明的方法联系起来, 便可将新鲜

光气送入根据本发明的方法中,而在气体路径中无需使用升压元件。在气体路径中无需使用升压元件提高了所述方法的安全性,因为不再需要提供具有气密性密封件的旋转部件,且提供这种旋转部件在安全规程方面难以实现。

[0137] 根据本发明,步骤 c) 中获得的含有光气的气流的压力始终高于步骤 b) 中获得的含有光气的液流的压力。此外,步骤 c) 中获得的气体的压力优选地始终高于步骤 b) 中获得的气体的压力。此外,步骤 a) 中的压力低于步骤 c) 中获得的气体的压力。另外,步骤 a) 中的压力高于步骤 b) 中获得的气体的压力。从而由此可见,对于由步骤 a) (气相光气化)、步骤 b) (HCl/ 光气分离) 和步骤 c) (光气气体产生) 组成的整个方法而言,压力在步骤 c) 中最高而在步骤 b) 中最低,同时步骤 a) 中的压力介于步骤 c) 和步骤 b) 中的压力之间。根据本发明的该方法可使得在整个光气气体空间中无需针对气态光气使用升压元件,并由此提高设备的安全性。

[0138] 通常存在于步骤 c) 中的气流的出口与步骤 b) 中含有 HCl 的气流的出口之间的压差为至少 50 毫巴,优选地为至少 100 毫巴,并且特别优选地为至少 250 毫巴,这可确保气体在无需附加升压元件的情况下可经由气相光气化(步骤 a)) 从光气气体产生(步骤 c)) 流向 HCl/ 光气分离(步骤 b))。如何分配步骤 c) 和步骤 b) 之间的总压差并非本发明的基本特征,前提条件是步骤 c) 和步骤 a) 之间的压差为至少 20 毫巴且步骤 a) 和步骤 b) 之间的压差为至少 20 毫巴。该压差可确保所述气流足够迅速而能够在光气气体空间中无需使用升压元件。

实施例

[0139] 在本专利申请的框架内,以 ppm 计的数据应被理解为以重量计(重量 ppm)。以毫巴(绝对压力)计的数据表示以毫巴计的绝对压力。

[0140] 实施例 1(根据本发明):

[0141] 在具有下游异氰酸酯冷凝阶段的管式反应器中,通过在喷嘴中混合使由气态 2,4- 和 2,6- 甲苯二胺以及作为惰性气体的氮气组成的混合物与光气气流一起反应。反应器压力为 1600 毫巴(绝对压力)且反应温度大约为 450℃。获得含有 2,4- 和 2,6- 甲苯二异氰酸酯的液流以及含有光气和 HCl 的气流。含有异氰酸酯的料流通过蒸馏来纯化,以得到纯的甲苯二异氰酸酯。

[0142] 通过三个阶段的工序将含有 HCl 和光气的气流分离成 HCl 气流和含有光气的液流。首先将所述料流部分冷凝,然后使残余气体通过等温吸收步骤,再进行绝热吸收步骤。另外,将温度为 -11℃ 的冷溶剂送入绝热吸收步骤的顶部且使其以与气体逆流的方式流过吸收步骤。从吸收塔顶部回收光气含量小于 50 重量 ppm 的 HCl 气体,并且在大约 1400 毫巴(绝对压力)的压力下在吸收塔底部的液位处获得由 ODB 和光气组成的溶液。吸收塔顶部的 HCl 气体的压力为 1300 毫巴(绝对压力)。

[0143] 采用解吸塔的方式将所得光气溶液泵送至光气气体产生中。流入物位于所述塔的汽提段和浓缩段之间。在 1800 毫巴(绝对压力)的压力下从所述塔的顶部回收含有 94.4 重量%的光气和 4.4 重量%的 HCl 的气流。将该料流以气态形式与光气制备中的光气气流(新鲜光气)混合且将其输送至管式反应器的喷嘴中。

[0144] 在整个光气气体空间中未使用升压元件。光气回收率为 98.3%。

[0145] 实施例 2(根据本发明)：

[0146] 在用于通过气相光气化来制备二异氰酸酯的双管线设备的第一光气化管线中，在具有下游异氰酸酯冷凝阶段的管式反应器中，通过在喷嘴中混合将由气态异佛尔酮二胺和作为惰性气体的氮气组成的混合物与从光气制备中直接引入的光气气流一起反应。反应器压力为 1300 毫巴（绝对压力）且反应温度大约为 400℃。在经添加或未经添加溶剂的情况下通过除热将所述反应混合物极大地冷却，以在冷却区的出口处得到主要含有异佛尔酮二异氰酸酯的液相以及主要含有过量光气和 HCl 副产物而不含异氰酸酯的气相。含有异氰酸酯的料流通过蒸馏来纯化，以得到纯的异佛尔酮二异氰酸酯。

[0147] 在用于通过气相光气化来制备二异氰酸酯的双管线设备的第二光气化管线中，在具有下游异氰酸酯冷凝阶段的管式反应器中，通过在喷嘴中混合将由气态 1,6-二氨基己烷和作为惰性气体的氮气组成的混合物与由光气制备中的光气气流（新鲜光气）和来自解吸塔的光气气流的混合物组成的光气气流一起反应。反应器压力为 1300 毫巴（绝对压力）且反应温度大约为 430℃。在经添加或未经添加溶剂的情况下通过除热将所述反应混合物极大地冷却，以在冷却区的出口处得到主要含有 1,6-己二异氰酸酯的液相以及主要含有过量光气和 HCl 副产物而不含异氰酸酯的气相。含有异氰酸酯的料流通过蒸馏来纯化，以得到纯的 1,6-二异氰酸根合己烷。

[0148] 将来自两个光气化管线的含有 HCl 和光气的气流合并，通过三个阶段的工序联合分离成 HCl 气流和含有光气的液流。首先将所述料流部分冷凝，然后使残余气体通过等温吸收步骤，再进行绝热吸收步骤。另外，将温度为 -11℃ 的冷溶剂送入绝热吸收步骤的顶部且使其以与气体逆流的方式流过吸收步骤。从吸收塔顶部回收光气含量小于 0.5 重量%的 HCl 气体，并且在大约 1150 毫巴（绝对压力）的压力下在吸收塔底部的液位处获得由一氯苯（MCB）和光气组成的溶液。吸收塔顶部的 HCl 气体的压力为 1080 毫巴（绝对压力）。

[0149] 采用解吸塔的方式将所得光气溶液泵送至光气气体产生中。流入物位于所述塔的汽提段和浓缩段之间。在 1400 毫巴（绝对压力）的压力下从所述塔的顶部回收含有 94.4 重量%的光气和 4.4 重量%的 HCl 的气流。将该料流以气态形式与光气制备中的光气气流（新鲜光气）混合且将其输送至第二光气化管线的管式反应器的喷嘴中。

[0150] 在整个光气气体空间中未使用升压元件。光气回收率为 98.5%。

[0151] 实施例 3(根据本发明)：

[0152] 在与实施例 1 相对应的管式反应器中，获得含有 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯的液流以及含有光气和 HCl 的气流。按照实施例 1 中所述来分离含有 HCl 和光气的气体混合物。离开吸收塔的 HCl 气体在排气口处的压力为 1300 毫巴（绝对压力），并且设备底部的的光气溶液的压力（在排液口处测得）减去由于静水液柱引起的压力为 1400 毫巴（绝对压力）。

[0153] 采用解吸塔的方式将所得光气溶液泵送至光气气体产生中。流入物位于所述塔的汽提段和浓缩段之间。还将新鲜的液态光气送入所述塔的浓缩段的上方。在 1900 毫巴（绝对压力）的压力下从所述塔的顶部回收含有 97.6 重量%的光气和 2.4 重量%的 HCl 的气流且将该气流再循环到反应中。

[0154] 在整个光气气体空间中未使用升压元件。光气回收率为 99%。

[0155] 实施例 4(根据本发明)：

[0156] 在与实施例 1 相对应的管式反应器中,获得含有 2,4- 和 2,6- 甲苯二异氰酸酯的液流以及含有光气和 HCl 的气流。按照实施例 1 中所述来分离含有 HCl 和光气的气体混合物。离开吸收塔的 HCl 气体在排气口处的压力为 1300 毫巴(绝对压力),并且设备底部的光气溶液的压力(在排液口处测得)减去由于静水液柱引起的压力为 1400 毫巴(绝对压力)。

[0157] 将所得光气溶液引入解吸塔中,该解吸塔仅配备有一个具有 20 个理论塔板的浓缩段。所述塔的进料位置位于浓缩段下方。在 2000 毫巴(绝对压力)的压力下从所述塔的顶部回收光气气体且将该光气气体再循环到反应中。在大约 115℃ 的温度下从所述塔的底部回收含有 6.7 重量%的光气的 ODB。

[0158] 在整个光气气体空间中未使用升压元件。光气回收率为 95.6%。

[0159] 实施例 5(根据本发明) :

[0160] 在与实施例 1 相对应的管式反应器中,获得含有 2,4- 和 2,6- 甲苯二异氰酸酯的液流以及含有光气和 HCl 的气流。按照实施例 1 中所述来分离含有 HCl 和光气的气体混合物。离开吸收塔的 HCl 气体在排气口处的压力为 1300 毫巴(绝对压力),并且设备底部的光气溶液的压力(在排液口处测得)减去由于静水液柱引起的压力为 1400 毫巴(绝对压力)。

[0161] 在低于 10℃ 的温度下将所得光气溶液泵送至具有 20 个理论塔板的汽提塔的顶部。在 2000 毫巴(绝对压力)的压力下从汽提塔顶部回收含有大约 0.2 重量%的溶剂的光气气体。从汽提塔底部回收含有大约 100 重量 ppm 的光气的溶剂。

[0162] 在整个光气气体空间中未使用升压元件。光气回收率为 99%。

[0163] 实施例 6(根据本发明) :

[0164] 在具有下游异氰酸酯冷凝阶段的管式反应器中,通过在喷嘴中混合使由气态 1,6- 二氨基己烷以及作为惰性气体的氮气组成的混合物与从光气制备中直接引入的光气气流一起反应。反应器压力为 1450 毫巴(绝对压力)且反应温度大约为 450℃。在经添加或未经添加溶剂的情况下通过除热将所述反应混合物极大地冷却,以在冷却区的出口处得到主要含有 1,6- 二异氰酸根合己烷的液相以及主要含有过量光气和 HCl 副产物而不含异氰酸酯的气相。含有异氰酸酯的料流通过蒸馏来纯化,以得到纯的 1,6- 二异氰酸根合己烷。

[0165] 通过三个阶段的工序将含有 HCl 和光气的气流分离成 HCl 气流和含有光气的液流。首先将所述料流部分冷凝,然后使残余气体通过等温吸收步骤,再进行绝热吸收步骤。另外,将温度为 -11℃ 的冷溶剂送入绝热吸收步骤的顶部且使其以与气体逆流的方式流过吸收步骤。从吸收塔顶部回收光气含量小于 0.5 重量%的 HCl 气体,并且在大约 1250 毫巴(绝对压力)的压力下在吸收塔底部的液位处获得由一氯苯(MCB)和光气组成的溶液。吸收塔顶部的 HCl 气体的压力为 1200 毫巴(绝对压力)。

[0166] 采用解吸塔的方式将所得光气溶液泵送至光气气体产生中。流入物位于所述塔的汽提段和浓缩段之间。在 1800 毫巴(绝对压力)的压力下从所述塔的顶部回收含有 93.3 重量%的光气和 6.7 重量%的 HCl 的气流。将该料流以气态形式与光气制备中的光气气流(新鲜光气)混合且将其输送至管式反应器的喷嘴中。

[0167] 在整个光气气体空间中未使用升压元件。光气回收率为 98.5%。