

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Oktober 2006 (05.10.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/103189 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 263/10 (2006.01) C07C 265/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/060940

(22) Internationales Anmeldedatum:

22. März 2006 (22.03.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2005 014 846.8 30. März 2005 (30.03.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MÜLLER, Christian** [DE/DE]; Neckarpromenade 25, 68167 Mannheim (DE). **STROEFER, Eckhard** [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, 68163 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

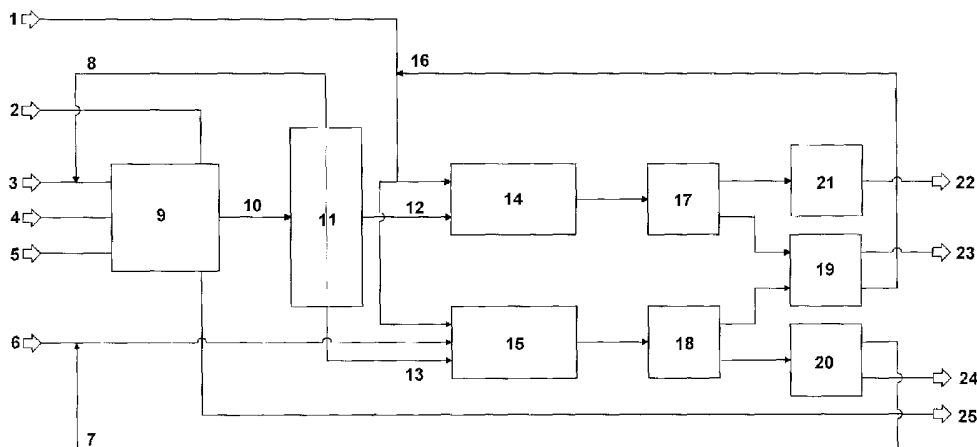
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MDI PRODUCTION BY MEANS OF LIQUID PHASE AND GAS PHASE PHOSGENATION

(54) Bezeichnung: MDI HERSTELLUNG MITTELS FLÜSSIGPHASEN- UND GASPHASENPHOSGENIERUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing isocyanates, comprising the following steps: (1) producing a raw MDA mixture by reacting aniline with formaldehyde; (2) separating the raw MDA mixture into MMDA and PMDA; (3a) phosgenating the PMDA's separated in step 2 in the liquid phase to form PMDI, and; (3b) phosgenating the MMDA's separated in step 2 in the gas phase to form MMMDI.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten, umfassend die Schritte (1) Herstellung eines Roh-MDA-Gemisches durch Umsetzung von Anilin mit Formaldehyd, (2) Auftrennung des Roh-MDA-Gemisches in MMDA und PMDA, (3a) Phosgenierung des in Schritt 2 abgetrennten PMDAs in der Flüssigphase zu PMDI und (3b) Phosgenierung des in Schritt 2 abgetrennten MMDAs in der Gasphase zu MMMDI.

WO 2006/103189 A1

MDI Herstellung mittels Flüssigphasen- und Gasphasenphosgenierung

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten, umfassend die Schritte
- (1) Herstellung eines Roh-MDA-Gemisches durch Umsetzung von Anilin mit Formaldehyd,
 - 10 (2) Auftrennung des Roh-MDA-Gemisches in MMDA und PMDA,
 - (3a) Phosgenierung des in Schritt 2 abgetrennten PMDAs in der Flüssigphase zu PMDI und
 - (3b) Phosgenierung des in Schritt 2 abgetrennten MMDAs in der Gasphase zu MMDI.
- 15 Aromatische Isocyanate sind wichtige und vielseitige Rohstoffe für die Polyurethanchemie. Insbesondere MDI ist eines der wichtigsten technischen Isocyanate. Der allgemeine Begriff "MDI" wird im Fachgebiet und im Rahmen dieser Anmeldung als Oberbegriff für Methylen(diphenyldiisocyanat) und Polymethylen-polyphenylen-polyisocyanat verwendet. Der Begriff Methylen(diphenyldiisocyanat) umfasst die Isomere
- 20 2,2'-Methylen(diphenyldiisocyanat) (2,2'-MDI), 2,4'-Methylen(diphenyldiisocyanat) (2,4'-MDI) und 4,4'-Methylen(diphenyldiisocyanat) (4,4'-MDI). Zusammenfassend werden diese Isomere im Fachgebiet und im Rahmen dieser Erfindung als "Monomer-MDI" oder "MMDI" bezeichnet. Der Begriff Polymethylen-polyphenylen-polyisocyanat umfasst im Fachgebiet und im Rahmen dieser Erfindung das sogenannte "Polymer-MDI"
- 25 oder "PMDI", das höhere Homologe des Monomer-MDI und gegebenenfalls zusätzlich Monomer-MDI enthält.

- In üblichen großtechnisch relevanten Herstellverfahren wird MDI durch Phosgenierung von Methylen(diphenyldiamin) (MDA) produziert. Die Synthese geschieht in einem
- 30 zweistufigen Prozess. Zunächst wird Anilin mit Formaldehyd zu einem Gemisch aus monomeren Methylen(diphenyldiaminen) – im Fachgebiet und im Rahmen dieser Erfindung als "MMDA" bezeichnet – und Polymethylen-polyphenylen-polyaminen – im Fachgebiet und im Rahmen dieser Erfindung als "PMDA" bezeichnet –, dem sogenannten Roh-MDA kondensiert. Das üblicherweise mit Verfahren aus dem Stand der Technik
- 35 produzierte Roh-MDA enthält in etwa 70 % MMDA und wird bevorzugt bei einem Amin zu Formaldehydverhältnis von etwa 2,0 bis 2,5 hergestellt.

- Dieses Roh-MDA wird anschließend in einem zweiten Schritt mit Phosgen in an sich bekannter Weise zu einem Gemisch der entsprechenden oligomeren und isomeren
- 40 Methylen(diphenyldiisocyanate) und Polymethylen-polyphenylen-polyisocyanate, dem sogenannten Roh-MDI umgesetzt. Hierbei bleibt die Isomeren- und Oligomerenzusammensetzung im allgemeinen unverändert. Meist wird dann ein Teil der 2-Kern Ver-

2

bindungen in einem weiteren Verfahrensschritt (z.B. durch Destillation oder Kristallisation) abgetrennt, wobei Polymer-MDI (PMDI) als Rückstand verbleibt.

Die Phosgenierung des Roh-MDA-Gemisches ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in "Chemistry and Technology of Isocyanates" von H. Ulrich, John Wiley Verlag, 1996 und der darin zitierten Literatur beschrieben. Die bisher im Stand der Technik bekannten Verfahren zur Herstellung von Roh-MDI weisen jedoch zahlreiche Nachteile auf. Zum einen ist die Raum-Zeit-Ausbeute – beispielsweise aufgrund zwischenzeitlich in fester Form ausfallender und langsam abreagierender Zwischenprodukte - unerwünscht niedrig, ferner ist der Phosgen-Hold-up in den Produktionsanlagen unerwünscht hoch und weiterhin ist der Energiebedarf für das Verfahren unerwünscht hoch.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten bereit zu stellen, welches gegenüber dem im Stand der Technik bekannten Verfahren eine bessere Raum-Zeit-Ausbeute aufweist. Ferner sollte ein Verfahren bereit gestellt werden, dass einen geringeren Phosgen-Hold-up in der Produktionsanlage ermöglicht. Weiterhin sollte ein Verfahren bereit gestellt werden, dass ein geringeres Reaktorvolumen bei der Phosgenierung erlaubt. Schließlich sollte ein Verfahren bereit gestellt werden, dass aus energetischer Sicht vorteilhaft ist.

Insbesondere war es Aufgabe der Erfindung ein Verfahren mit vorstehend genannten Vorteilen zur Herstellung von MMDI und PMDI bereit zu stellen. Bevorzugt sollte hier der Produktmix aus MMDI und PMDI im wesentlichen gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren unverändert bleiben. Unter Produktmix wird hierbei die Zusammensetzung und Menge von ausgetragenen PMDI und MMDI verstanden.

Die Aufgabe konnte unerwartet dadurch gelöst werden, dass ein aromatisches Polyaminogemisch, wie es innerhalb des Methylendianilin(MDA)-Verfahrens gewonnen wird, in eine Fraktion der sogenannten 2-Kern-MDA-Isomere (MMDA) und in eine Fraktion der höherkernigen MDA-Isomere (PMDA) aufgetrennt und anschließend getrennt voneinander phosgeniert wird, wobei die Phosgenierung des MMDAs in der Gasphase und die Phosgenierung des PMDAs in der Flüssigphase erfolgt.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten, umfassend die Schritte

- (1) Herstellung eines Roh-MDA-Gemisches durch Umsetzung von Anilin mit Formaldehyd,
- (2) Auftrennung des Roh-MDA-Gemisches in MMDA (Fraktion I) und PMDA (Fraktion II),

3

- (3a) Phosgenierung des in Schritt (2) abgetrennten PMDAs in der Flüssigphase zu PMDI und
- (3b) Phosgenierung des in Schritt (2) abgetrennten MMDAs in der Gasphase zu MMDI.

5

Zur im Schritt (1) beschriebenen Umsetzung von Anilin mit Formaldehyd zu monomeren Methylen(diphenyldiaminen) (im Rahmen dieser Erfindung als "MMDA" bezeichnet) und Polymethylen-polyphenylen-polyaminen (im Rahmen dieser Erfindung als "PMDA" bezeichnet), wobei dieses Gemisch aus Methylen(diphenyldiaminen) und Polymethylen-polyphenylen-polyaminen als "Roh-MDA" bezeichnet wird, werden die Edukte üblicherweise in einer geeigneten Mischvorrichtung vermischt. Geeignete Mischvorrichtungen sind beispielsweise Mischpumpen, Düsen oder statische Mischer. Ferner werden die Edukte in einer geeigneten Reaktionsvorrichtung, wie beispielsweise in Rohrreaktoren, Rührreaktoren und Reaktionskolonnen oder deren Kombinationen, umgesetzt. Die Umsetzungstemperatur beträgt im allgemeinen zwischen 20 und 200°C, bevorzugt zwischen 30 und 140°C.

Der Umsetzung von Schritt (1) erfolgt in Gegenwart einer Säure als Katalysator, wobei der Katalysator bevorzugt im Gemisch mit Anilin zugegeben wird. Bevorzugte Katalysatoren sind Mineralsäuren, wie beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Ebenfalls können Gemische von Säuren verwendet werden. Salzsäure ist besonders bevorzugt. Wird als Katalysator Chlorwasserstoff verwendet, so kann dieser auch gasförmig eingesetzt werden. Die Katalysatormenge kann bevorzugt so gewählt werden, dass sich ein molares Verhältnis von Säure/Anilin (S/A) von 0,05 bis 0,5, besonders bevorzugt von 0,08 bis 0,3 ergibt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Umsetzung von Schritt (1) in wässrigem Medium mit HCl als Katalysator durchgeführt. Ferner kann die Umsetzung in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Besonders geeignet sind Ether, Wasser und Gemische davon. Beispiele hierfür sind Dimethylformamid (DMF), Tetrahydrofuran (THF) und Diethylisophthalat (DEIP).

Formaldehyd kann dem erfindungsgemäßen Verfahren in Form von monomerem Formaldehyd und/oder in Form von höheren Homologen, sogenannten Poly(oxymethylen)-glykolen, zugeführt werden.

Die Zusammensetzung des hergestellten Polyamingemisches (Roh-MDA) wird neben der Säurekonzentration und der Temperatur maßgeblich durch das molare Einsatzverhältnis von Anilin-Molekülen zu Formaldehyd-Molekülen (A / F-Verhältnis) innerhalb des kontinuierlich wie auch diskontinuierlich betreibbaren MDA-Prozesses beeinflusst. Je größer das A / F-Verhältnis gewählt wird, desto größer ist der MMDA-Gehalt in der entstehenden Roh-MDA-Lösung. Hierbei ist zu beachten, dass ein größeres A / F-

4

Verhältnis nicht nur zu einem größeren 2-Kern-Anteil (MMDA) führt, sondern das gesamte Oligomeren-Spektrum an Polyaminen in Richtung kleinerer Moleküle verschoben wird. Beispielsweise sinkt der 4-Kern-MDA Gehalt um ~80 %, wenn das A / F-Verhältnis von 2,4 auf 5,9 erhöht wird.

5

Das molare Verhältnis Anilin : Formaldehyd beträgt im Rahmen dieser Erfindung im allgemeinen 1,8 bis 10 : 1, bevorzugt 2 bis 6 : 1, mehr bevorzugt von 2,1 bis 5,5 : 1, insbesondere von 2,2 bis 5 : 1.

- 10 Die Umsetzung vom Anilin mit Formaldehyd kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich, in einem Batch- oder Semibatch-Verfahren erfolgen.

Das erhaltene Roh-MDA wird im Schritt (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens aufgetrennt.

15

Die Auftrennung des Roh-MDA aus Schritt (2) kann mit den üblichen, im Stand der Technik bekannten Methoden erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Auftrennung destillativ. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Auftrennung durch zwei Rektifikationskolonnen, in denen hintereinander in der ersten Kolonne Anilin und in der zweiten Kolonne MMDA als Kopfprodukt erhalten wird und PMDA in der zweiten Kolonne als Sumpfprodukt anfällt.

20

- In einer alternativen bevorzugten Ausführungsform wird die Auftrennung des Amingemischs in einer sogenannten Trennwandkolonne vorgenommen, wobei bevorzugt eine Auftrennung in folgende drei Fraktionen erfolgt:
Anilin (Kopfprodukt), MMDA (Seitenabzug) und PMDA (Sumpfprodukt).

25

- Besonders bevorzugt wird in Schritt (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Roh-MDA erhalten, dass so geringe Mengen PMDA enthält, dass die Amin-Aufarbeitung in einem Apparat, z.B. einer Rektifikationskolonne, in die beiden Fraktionen Anilin (Kopfprodukt) und MMDA (Sumpfprodukt) durchgeführt werden kann.

30

- Die Reinheit (in Bezug auf PMDA-Anteile) des in Schritt (2) abgetrennten MMDA-Gemisches (Fraktion I) sollte so gewählt werden, dass das MMDA-Gemisch (Fraktion I) in die Gasphase überführt werden kann.

35

- Unter "in die Gasphase überführbar" ist hierbei zu verstehen, dass unter Einwirkung von zur Phosgenierung geeigneten Reaktionsbedingungen, insbesondere von nachfolgend unter dem Verfahrensschritt (3b) beschriebenen Druck und Temperatur und gegebenenfalls Verhältnis von Amingemisch zu Inertmedium bzw. Phosgen, das resultierende Roh-MDA von flüssigen in gasförmigen Aggregatzustand überführbar ist.

40

5

Es ist bevorzugt, dass das in Schritt (2) abgetrennte MMDA vollständig in die Gasphase überführbar ist. Unter "vollständig" wird verstanden, dass maximal ein Rückstand von 2 Gew.-%, bevorzugt von maximal 1 Gew.-%, insbesondere von max. 0,1 Gew.-% verbleibt, der nicht in die Gasphase überführbar ist.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Auftrennung des Roh-MDA-Gemisches in Schritt (2) derart, dass das abgetrennte MMDA (Fraktion I) einen Gehalt an PMDA von 0 bis weniger als 12 Gewichtsprozent (Gew.-%), mehr bevorzugt von 0,1 bis weniger als 6 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis weniger als 3,5 Gew.-% enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht an MMDA und PMDA.

10

Die Reinheit (in Bezug auf MMDA-Anteile) des in Schritt (2) abgetrennten PMDA-Gemisches (Fraktion II) ist nicht kritisch, da das PMDA-Gemisch nicht in die Gasphase überführt werden muss. Die Reinheit (in Bezug auf MMDA-Anteile) des in Schritt (2) abgetrennten PMDA-Gemisches (Fraktion II) kann nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten gewählt werden.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Auftrennung des Roh-MDA-Gemisches in Schritt (2) derart, dass das abgetrennte PMDA (Fraktion II) einen Gehalt von MMDA von 0 bis weniger als 50 Gewichtsprozent (Gew.-%), mehr bevorzugt von 0,5 bis weniger als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis weniger als 20 Gew.-%, insbesondere von 2 bis weniger als 10 Gew.-% enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht an PMDA und MMDA.

20

Nach der Auftrennung des Roh-MDA-Gemisches im Schritt (2) liegen 2 Fraktionen vor, zum einen eine im wesentlichen PMDA enthaltende Fraktion (Fraktion II) und eine im wesentlichen MMDA enthaltende Fraktion (Fraktion I). Fraktion (II) wird nun im Verfahrensschritt (3a) in der Flüssigphase phosgeniert, (d.h. es erfolgt eine Umsetzung der Amingruppen mit Phosgen zu Isocyanatgruppen) und Fraktion (I) wird im Verfahrensschritt (3b) in der Gasphase phosgeniert.

25

30

Die getrennt voneinander durchgeführten Phosgenierungen können in einer Anlage oder in verschiedenen Anlagen durchgeführt werden. Sofern eine Durchführung in verschiedenen Anlagen erfolgt, können sich diese auch an verschiedenen Orten befinden.

35

Für die Flüssigphasenphosgenierung (3a) gilt folgendes:

Die Herstellung der Isocyanate erfolgt üblicherweise durch Umsetzung der entsprechenden primären Amine aus Fraktion (a) mit Phosgen, bevorzugt einem Überschuss an Phosgen. Dabei findet dieser Prozess in der flüssigen Phase statt. Unter Umsetzung in der Flüssigphase ist zu verstehen, dass mindestens einer der Eduktströme in flüssigem Zustand bei der Reaktion vorliegt.

40

Dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein zusätzliches inertes Lösungsmittel beigesetzt werden. Dieses zusätzliche inerte Lösungsmittel ist üblicherweise ein organisches Lösungsmittel oder Gemische davon. Dabei sind Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Toluol, Hexan, Diethylisophthalat (DEIP), Tetrahydrofuran (THF), Dimethylformamid (DMF), Benzol und deren Gemische bevorzugt. Besonders bevorzugt ist als Lösungsmittel Chlorbenzol.

Der Gehalt an Amin bezogen auf das Gemisch Amin/Lösungsmittel beträgt üblicherweise zwischen 1 und 50 Massen-%, bevorzugt zwischen 2 und 40 Massen-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 30 Massen-%.

Die Umsetzung des Schrittes (3a) kann in den üblichen, aus dem Stand der Technik bekannten Reaktoren durchgeführt werden. Bevorzugt wird sie in einem Rohrreaktor durchgeführt.

Der Rohrreaktor wird bevorzugt entweder über seine Mantelfläche oder über im Rohrreaktor enthaltene Heizelemente z.B. Heizschlangen, bzw. Heizrohre temperiert. Zur Einengung der Verweilzeitverteilung kann der Rohrreaktor durch Lochböden segmentiert werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Rohrreaktor durch ein Längen- (L) zu Durchmesser Verhältnis (D) von $L/D > 6$, bevorzugt durch $L/D > 10$ definiert. Um Produktionsanlagen mit hoher Anlagenkapazität zu bauen, können auch mehrere Reaktorrohre parallel geschaltet werden.

Im Schritt (3a) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Vermischung der Reaktanten bevorzugt in einer Mischeinrichtung, die sich durch eine hohe Scherung des durch die Mischeinrichtung geführten Reaktionsstromes auszeichnet. Bevorzugt werden als Mischeinrichtung eine Rotationsmischeinrichtung, eine Mischpumpe oder eine Mischdüse verwendet, die dem Reaktor vorangestellt ist. Besonders bevorzugt wird eine Mischdüse verwendet. Die Mischzeit in dieser Mischeinrichtung beträgt üblicherweise 0,0001 s bis 5 s, bevorzugt 0,0005 bis 4 s, besonders bevorzugt 0,001 s bis 3 s. Als Mischzeit ist diejenige Zeit zu verstehen, die von dem Beginn des Mischvorgangs vergeht, bis 97,5 % der Fluidelemente des erhaltenen Gemisches einen Mischungsbruch haben, der bezogen auf den Wert des theoretischen Endwerts des Mischungsbruchs des erhaltenen Gemisches beim Erreichen des Zustandes perfekter Mischung weniger als 2,5 % von diesem Endwert des Mischungsbruches abweichen. (zum Konzept des Mischungsbruches siehe z.B. J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble: Verbrennung, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1997, 2. Auflage, S. 134).

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Umsetzung von Amin mit Phosgen bei Absolutdrücken von 0,9 bar bis 400 bar, bevorzugt von 3 bis 35 bar. Das molare Verhältnis von Phosgen zu eingesetzten Aminogruppen beträgt im allgemeinen 1,1 : 1

bis 12 : 1, bevorzugt von 1,25:1 bis 8:1. Die Gesamtverweilzeit in den Reaktoren beträgt in allgemeinen 10 Sekunden bis 15 Stunden, bevorzugt 3 min bis 12 h. Die Umsetzungstemperatur beträgt im allgemeinen von 25 bis 260°C (Grad Celsius), bevorzugt von 35 bis 240°C.

5

Der Schritt (3a) im erfindungsgemäßen Verfahren wird bevorzugt einstufig durchgeführt. Darunter ist zu verstehen, dass die Vermischung und Umsetzung der Edukte in einem Schritt in einem Temperaturbereich von 60 bis 200°C durchgeführt wird. Im Unterschied hierzu werden viele aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren zweistufig durchgeführt, d.h. das Vermischen der Edukte erfolgt bei etwa 30°C (hier bildet sich Carbamylchlorid, diese Stufe wird oft als Kaltphosgenierung bezeichnet) und anschließend werden die gemischten Edukte bei etwa 120 bis 200°C erhitzt (hier wird das Carbamylchlorid zu Isocyanat gespalten, diese Stufe wird oft als Heißphosgenierung bezeichnet).

10

15

Der Schritt (3a) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann kontinuierlich, halbkontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt wird er kontinuierlich durchgeführt.

20

Nach der Reaktion wird das Stoffgemisch bevorzugt mittels Rektifikation in Isocyanat(e), Lösungsmittel, Phosgen und Chlorwasserstoff aufgetrennt. Geringe Mengen von Nebenprodukten, die im Isocyanat verbleiben, können mittels zusätzlicher Rektifikation oder auch Kristallisation vom erwünschten Isocyanat getrennt werden.

25

Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen kann das Produkt inertes Lösungsmittel, Carbamoylchlorid und/oder Phosgen enthalten und nach den bekannten Methoden weiterverarbeitet werden (siehe z.B. WO 99/40059).

Für die Gasphasenphosgenierung (3b) gilt folgendes:

30

Die Herstellung der Isocyanate erfolgt üblicherweise durch Umsetzung der entsprechenden primären Amine aus Fraktion (b) mit Phosgen, bevorzugt einem Überschuss an Phosgen. Dabei findet dieser Prozess in der Gasphase statt. Unter Umsetzung in der Gasphase ist zu verstehen, dass die Eduktströme im gasförmigen Zustand miteinander reagieren.

35

Die Umsetzung von Phosgen mit Aminfraktion (b) erfolgt in einem Reaktionsraum, der im allgemeinen in einem Reaktor angeordnet ist, d.h. unter Reaktionsraum wird der Raum verstanden, wo die Umsetzung der Edukte erfolgt, unter Reaktor wird die technische Vorrichtung verstanden, die den Reaktionsraum enthält. Hierbei kann es sich um alle üblichen, aus dem Stand der Technik bekannten Reaktionsräume handeln, die zur nicht katalytischen, einphasigen Gasreaktion, bevorzugt zur kontinuierlichen nicht katalytischen, einphasigen Gasreaktion geeignet sind.

40

lytischen, einphasigen Gasreaktion, geeignet sind und die den geforderten moderaten Drücken standhalten. Geeignete Materialien für den Kontakt mit dem Reaktionsgemisch sind z.B. Metalle, wie Stahl, Tantal, Silber oder Kupfer, Glas, Keramik, Emaille oder homogenen oder heterogenen Gemischen daraus. Bevorzugt werden Stahlreaktoren verwendet. Die Wände des Reaktors können glatt oder profiliert sein. Als Profile eignen sich beispielsweise Ritzen oder Wellen.

Es können im allgemeinen die aus dem Stand der Technik bekannten Reaktorbautypen verwendet werden. Bevorzugt verwendet werden Rohrreaktoren.

Im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Vermischung der Reaktanten in einer Mischeinrichtung, die sich durch eine hohe Scherung des durch die Mischeinrichtung geführten Reaktionsstromes auszeichnet. Bevorzugt werden als Mischeinrichtung eine statische Mischeinrichtung oder eine Mischdüse verwendet, die dem Reaktor vorangestellt ist. Besonders bevorzugt wird eine Mischdüse verwendet.

Die Umsetzung von Phosgen mit Amin im Reaktionsraum erfolgt üblicherweise bei Absolutdrücken von mehr 1 bar bis weniger als 50 bar, bevorzugt bei mehr als 2 bar bis weniger als 20 bar, mehr bevorzugt zwischen 3 bar und 15 bar, besonders bevorzugt zwischen 3,5 bar und 12 bar, insbesondere von 4 bis 10 bar.

Im allgemeinen ist der Druck in den Zuleitungen zur Mischvorrichtung höher, als der vorstehend angegebene Druck im Reaktor. Je nach Wahl der Mischvorrichtung fällt an dieser Druck ab. Bevorzugt ist der Druck in den Zuleitungen um 20 bis 1000 mbar, besonders bevorzugt von 30 bis 200 mbar höher als im Reaktionsraum.

Im allgemeinen ist der Druck in der Aufarbeitungsvorrichtung niedriger als im Reaktionsraum. Bevorzugt ist der Druck um 50 bis 500 mbar, besonders bevorzugt 80 bis 150 mbar, niedriger als im Reaktionsraum.

Der Schritt (3b) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann gegebenenfalls in Gegenwart eines zusätzlichen Inertmediums durchgeführt werden. Bei dem Inertmedium handelt es sich um ein Medium, das bei der Reaktionstemperatur gasförmig im Reaktionsraum vorliegt und nicht mit den Edukten reagiert. Das Inertmedium wird im allgemeinen vor der Umsetzung mit Amin und/oder Phosgen vermischt. Beispielsweise können Stickstoff, Edelgase wie Helium oder Argon oder Aromaten wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol oder Xylol verwendet werden. Bevorzugt wird Stickstoff als Inertmedium verwendet. Besonders bevorzugt ist Monochlorbenzol oder ein Gemisch aus Monochlorbenzol und Stickstoff.

Im allgemeinen wird das Inertmedium in einer Menge eingesetzt, so dass das molare Verhältnis Inertmedium zu Amin mehr als 2 bis 30, bevorzugt 2,5 bis 15 beträgt. Be-

vorzugt wird das Inertmedium zusammen mit dem Amin in den Reaktionsraum eingeführt.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Temperatur im Reaktionsraum so gewählt, dass sie unterhalb der Siedetemperatur des schwerstsiedensten eingesetzten Amins, bezogen auf die im Reaktionsraum herrschenden Druckverhältnisse, liegt. Je nach eingesetztem Amin(gemisch) und eingestellten Druck ergibt sich üblicherweise eine vorteilhafte Temperatur im Reaktionsraum von mehr als 200°C bis weniger als 600°C, bevorzugt von 280°C bis 400°C.
- Zur Durchführung des Schrittes (3b) kann es vorteilhaft sein, die Ströme der Reaktanten vor dem Vermischen vorzuwärmen, üblicherweise auf Temperaturen von 100 bis 600°C, bevorzugt von 200 bis 400°C.
- Die mittlere Kontaktzeit des Umsetzungsgemisches im Schritt (3b) des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt im allgemeinen zwischen 0,1 Sekunden und weniger als 5 Sekunden, bevorzugt von mehr als 0,5 Sekunden bis weniger als 3 Sekunden, besonders bevorzugt von mehr als 0,6 Sekunden bis weniger als 1,5 Sekunden. Unter mittlerer Kontaktzeit wird die Zeitspanne vom Beginn der Vermischung der Edukte bis zum Verlassen des Reaktionsraumes verstanden.
- In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Abmessungen des Reaktionsraums und die Strömungsgeschwindigkeiten so bemessen, dass eine turbulente Strömung, d.h. eine Strömung mit einer Reynolds-Zahl von mindestens 2300, bevorzugt mindestens 2700, vorliegt, wobei die Reynolds-Zahl mit dem hydraulischen Durchmesser des Reaktionsraumes gebildet wird. Bevorzugt durchlaufen die gasförmigen Reaktionspartner den Reaktionsraum mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 3 bis 180 Meter/Sekunde, bevorzugt von 10 bis 100 Meter/Sekunde.
- Im erfindungsgemäßen Verfahren beträgt üblicherweise das molare Verhältnis von Phosgen zu eingesetztem Aminogruppen 1 zu 1 bis 15 zu 1, bevorzugt 1,2 zu 1 bis 10 zu 1, besonders bevorzugt 1,5 zu 1 bis 6 zu 1.
- In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Umsetzungsbedingungen so gewählt, dass das Reaktionsgas am Austritt aus dem Reaktionsraum eine Phosgenkonzentration von mehr als 25 mol/m³, bevorzugt von 30 bis 50 mol/m³, aufweist. Weiterhin liegt am Austritt aus dem Reaktionsraum im allgemeinen eine Inertmediumskonzentration von mehr als 25 mol/m³, bevorzugt von 30 bis 100 mol/m³ vor.
- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die Umsetzungsbedingungen so gewählt, dass das Reaktionsgas am Austritt aus dem Reaktionsraum eine Phosgenkonzentration von mehr als 25 mol/m³, insbesondere von 30 bis 50 mol/m³,

und zugleich eine Inertmediumskonzentration von mehr als 25 mol/m^3 , insbesondere von 30 bis 100 mol/m^3 , besitzt.

- 5 Das Reaktionsvolumen wird üblicherweise über seine Außenfläche temperiert. Um Produktionsanlagen mit hoher Anlagenkapazität zu bauen, können mehrere Reaktorrohre parallel geschaltet werden.

- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt einstufig durchgeführt. Darunter ist zu verstehen, dass die Vermischung und Umsetzung der Edukte in einem Schritt und in einem Temperaturbereich, bevorzugt in dem vorstehend genannten Temperaturbereich, erfolgt. Ferner wird das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt kontinuierlich durchgeführt.

- 15 Nach der Reaktion wird im allgemeinen das gasförmige Umsetzungsgemisch bevorzugt bei Temperaturen größer 150°C mit einem Lösungsmittel gewaschen. Als Lösungsmittel sind bevorzugt Kohlenwasserstoffe, die gegebenenfalls mit Halogenatomen substituiert sind, geeignet, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, und Toluol. Als Lösungsmittel wird besonders bevorzugt Monochlorbenzol eingesetzt. Bei der Wäsche wird das Isocyanat selektiv in die Waschlösung übergeführt. Anschließend werden das verbleibende Gas und die erhaltene Waschlösung bevorzugt mittels Rektifikation in Isocyanat(e), Lösungsmittel, Phosgen und Chlorwasserstoff aufgetrennt. Geringe Mengen von Nebenprodukten, die im Isocyanat(gemisch) verbleiben, können mittels zusätzlicher Rektifikation oder auch Kristallisation vom erwünschten Isocyanat(gemisch) getrennt werden.

- 25 Grundsätzlich ist es möglich, nach der Phosgenierung in den Schritten (3a) und (3b) die Produktströme aus MMDI und PMDI (vollständig oder teilweise) wieder zu vermischen. Dies kann nach oder bereits vor der Aufarbeitung geschehen. Sofern eine Vermischung vor der Aufarbeitung erfolgt, kann eine gemeinsame Aufarbeitung der vermischten Ströme erfolgen.

Es ist bevorzugt, dass die Produktströme aus MMDI und PMDI getrennt aufgearbeitet werden.

- 35 Nach getrennter Aufarbeitung können die Produkte aus MMDI und PMDI (vollständig oder teilweise) vermischt und als Gemisch in den Verkehr gebracht werden und/oder sie können als Einzelprodukte in den Verkehr gebracht werden.

- 40 Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Figur 1 veranschaulicht.

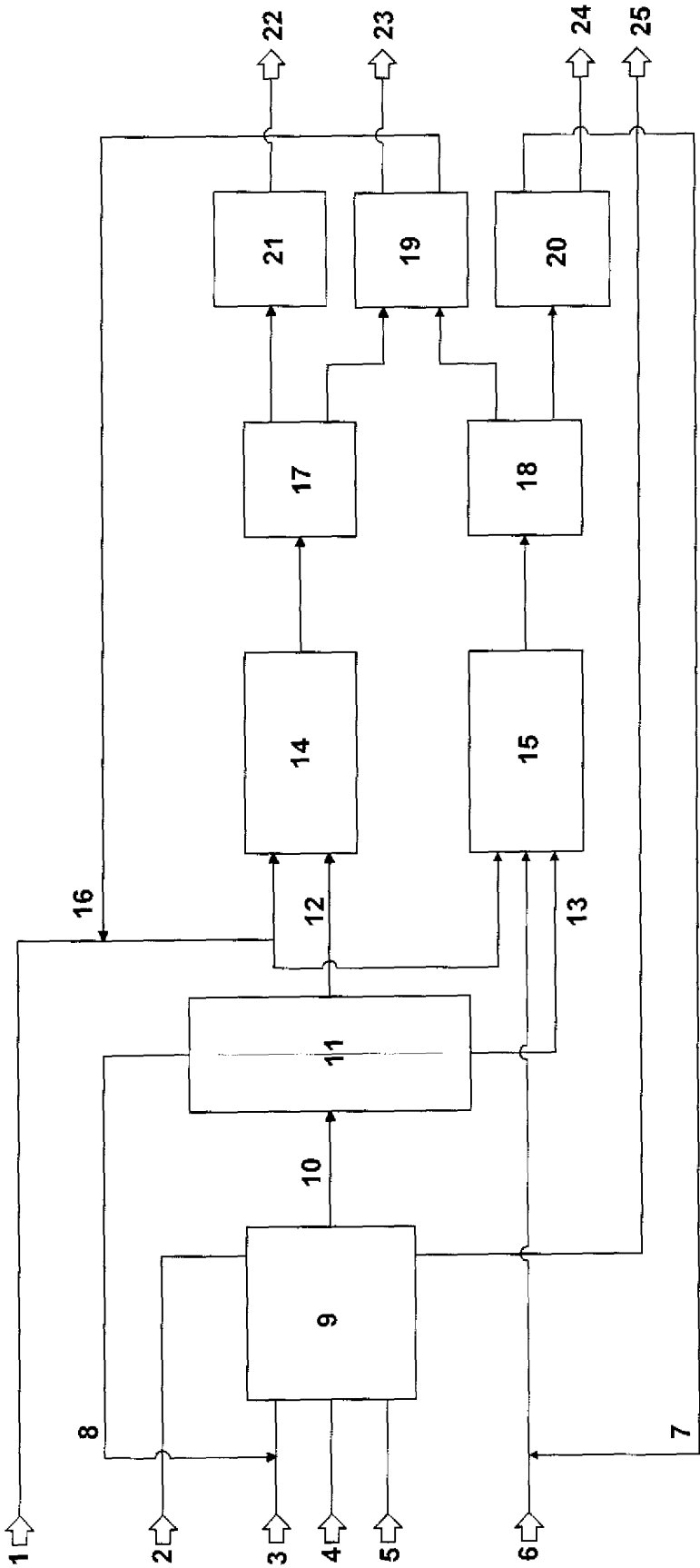
In Figur 1 bedeutet:

- | | | |
|----|----|---|
| | 1 | Phosgen |
| | 2 | Base |
| 5 | 3 | Anilin |
| | 4 | Formaldehyd |
| | 5 | Salzsäure |
| | 6 | Lösungsmittel |
| | 7 | Rückgeführtes Lösungsmittel |
| 10 | 8 | Rückgeführtes Anilin |
| | 9 | MDA-Reaktionsraum |
| | 10 | Anilin, MMDA, PMDA |
| | 11 | Amintrennung |
| | 12 | MMDA |
| 15 | 13 | PMDA |
| | 14 | Reaktionsraum Gasphasenphosgenierung |
| | 15 | Reaktionsraum Flüssigphasenphosgenierung |
| | 16 | Rückgeführtes Phosgen |
| | 17 | Trennung MMDI/Lösungsmittel von HCl/Phosgen |
| 20 | 18 | Trennung PMDI/Lösungsmittel von HCl/Phosgen |
| | 19 | Trennung HCl von Phosgen |
| | 20 | Trennung PMDI von Lösungsmittel |
| | 21 | Trennung MMDI von Lösungsmittel |
| | 22 | MMDI |
| 25 | 23 | HCl |
| | 24 | PMDI |
| | 25 | wässrige Salzlösung (z.B. NaCl, bei Verwendung von HCl und NaOH als Base) |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten, umfassend die Schritte
 - 5 (1) Herstellung eines Roh-MDA-Gemisches durch Umsetzung von Anilin mit Formaldehyd,
 - (2) Auftrennung des Roh-MDA-Gemisches in MMDA und PMDA,
 - (3a) Phosgenierung des in Schritt 2 abgetrennten PMDAs in der Flüssigphase zu PMDI und
 - 10 (3b) Phosgenierung des in Schritt 2 abgetrennten MMDAs in der Gasphase zu MMDI.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (1) die Um-
setzung bei einem Verhältnis von Anilin zu Formaldehyd von 2 bis 5,5 erfolgt.
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftren-
nung des Roh-MDA-Gemisches in Schritt (2) derart erfolgt, dass das abgetrennte
MMDA einen maximalen Gehalt von PMDA Verunreinigungen von 12 Gewichts-
prozent enthält.
20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die
Auftrennung des Roh-MDA-Gemisches in Schritt (2) derart erfolgt, dass das ab-
getrennte PMDA einen maximalen Gehalt an MMDA von 30 Gewichtsprozent
enthält.
25

Figur 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/060940

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C263/10 C07C265/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/40059 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; STROEFER, ECKHARD; JACOBS, JAN; SEYFERT, WILF) 12 August 1999 (1999-08-12) claims 1-16; figures 1,2 -----	1-4
A	WO 02/070581 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; REIF, MARTIN; BRUCHMANN, BERND; POHL, SIEGMUN) 12 September 2002 (2002-09-12) claims 1-8; examples 1,2 -----	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 June 2006

Date of mailing of the international search report

10/07/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidermigg, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/060940

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9940059	A	12-08-1999	AU	2621799 A	23-08-1999
			BR	9907634 A	14-11-2000
			CA	2320477 A1	12-08-1999
			CN	1290245 A	04-04-2001
			CN	1532189 A	29-09-2004
			DE	19804915 A1	12-08-1999
			EP	1053222 A1	22-11-2000
			ES	2234969 T3	01-07-2005
			ES	2198894 T3	01-02-2004
			JP	2002502838 T	29-01-2002
			PT	1270544 T	31-05-2005
			PT	1053222 T	30-09-2003
			US	6433219 B1	13-08-2002
WO 02070581	A	12-09-2002	CN	1610711 A	27-04-2005
			DE	10111337 A1	12-09-2002
			EP	1379569 A1	14-01-2004
			HU	0303442 A2	28-01-2004
			JP	2004529115 T	24-09-2004
			US	2004171869 A1	02-09-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/060940

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C263/10 C07C265/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99/40059 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; STROEFER, ECKHARD; JACOBS, JAN; SEYFERT, WILF) 12. August 1999 (1999-08-12) Ansprüche 1-16; Abbildungen 1,2 -----	1-4
A	WO 02/070581 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; REIF, MARTIN; BRUCHMANN, BERND; POHL, SIEGMUN) 12. September 2002 (2002-09-12) Ansprüche 1-8; Beispiele 1,2 -----	1-4

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Juni 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/07/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentlaan 2
NL - 2230 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidermigg, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/060940

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9940059	A	12-08-1999	AU	2621799 A	23-08-1999
			BR	9907634 A	14-11-2000
			CA	2320477 A1	12-08-1999
			CN	1290245 A	04-04-2001
			CN	1532189 A	29-09-2004
			DE	19804915 A1	12-08-1999
			EP	1053222 A1	22-11-2000
			ES	2234969 T3	01-07-2005
			ES	2198894 T3	01-02-2004
			JP	2002502838 T	29-01-2002
			PT	1270544 T	31-05-2005
			PT	1053222 T	30-09-2003
			US	6433219 B1	13-08-2002
WO 02070581	A	12-09-2002	CN	1610711 A	27-04-2005
			DE	10111337 A1	12-09-2002
			EP	1379569 A1	14-01-2004
			HU	0303442 A2	28-01-2004
			JP	2004529115 T	24-09-2004
			US	2004171869 A1	02-09-2004