



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101747231 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 25

(21) 申请号 200910261577. 7

CN 101155627 A, 2008. 04. 02,

(22) 申请日 2009. 12. 17

CN 101205197 A, 2008. 06. 25,

US 3321283 , 1967. 05. 23,

(30) 优先权数据

102008063728. 9 2008. 12. 18 DE

审查员 刘长娥

(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 F·波尔 F·斯特芬斯

V·米谢勒

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 樊云飞 周承泽

(51) Int. Cl.

C07C 265/04 (2006. 01)

C07C 263/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1530361 A, 2004. 09. 22,

US 2007/0030759 A1, 2007. 02. 08,

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

在气相中制备异氰酸酯的方法

(57) 摘要

通过在具有反应空间的管式反应器中, 在高于相应的伯胺的沸点的温度下, 使得相应的伯胺与光气反应, 制得伯异氰酸酯。在此管式反应器中, 将至少一个含光气的提出物物流 P 和至少一个含胺的提出物物流 A 通过喷嘴设置送入反应空间。所述喷嘴设置包括平行于管式反应器旋转轴排列的 $n \geq 1$ 个喷嘴以及在喷嘴周围的自由空间。将一个提出物物流 A 或 P 通过所述喷嘴送入反应空间, 另一个提出物物流通过喷嘴周围的自由空间送入反应空间。该反应空间包含至少一个运动混合装置。

1. 一种制备伯异氰酸酯的方法,该方法包括使伯胺与光气在管式反应器中在高于所述伯胺沸点的温度反应,所述管式反应器包括反应空间,其中:

a) 将至少一个含光气的提出物物流P和至少一个含胺的提出物物流A通过喷嘴设置送入反应空间,所述喷嘴设置包括平行于管式反应器旋转轴排列的一个或多个喷嘴以及在喷嘴周围的自由空间,和

b) 将一个提出物物流A或P通过一个或多个喷嘴送入反应空间,将另一个提出物物流通过一个或多个喷嘴周围的自由空间送入反应空间,和

c) 该反应空间包括至少一个运动混合装置。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,至少一个运动混合装置是搅拌器。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,至少一个混合装置不具有穿过所述管式反应器壁的运动配件。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,至少一个混合装置没有外部驱动。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,至少一个混合装置通过至少一个提出物物流A或P的脉冲驱动。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,至少一个混合装置通过磁耦合方式与外部驱动连接。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,将至少一个含胺的提出物物流A通过一个或多个喷嘴送入反应空间,至少一个含光气的提出物物流P通过一个或多个喷嘴周围的自由空间送入反应空间。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,胺与光气的反应通过绝热反应过程进行。

9. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述反应空间是基本旋转对称,在其全部长度上具有在流动方向上变宽、保持恒定和/或减小的流经截面积。

10. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述反应空间是基本旋转对称,具有其流经横截面积在流动方向上变宽、保持恒定和/或减小的区段。

11. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,使用二氨基己烷、异佛尔酮二胺、2,4-和/或2,6- 甲苯二胺、亚甲基二苯基二胺、蔡二胺或者它们的混合物作为所述伯胺。

12. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述反应器的物料通过量 > 1 吨胺/小时。

在气相中制备异氰酸酯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及由相应伯胺与光气在气相中反应制备伯异氰酸酯的方法。

背景技术

[0002] 大量制备异氰酸酯,将其主要作为制备聚氨酯的原料。它们通常通过相应的胺与光气反应制备。制备异氰酸酯的一种技术是胺与光气在气相中的反应。由现有技术获知通过胺和光气在气相中反应制备异氰酸酯的各种方法。

[0003] GB-A-1165831 描述一种气相制备异氰酸酯的方法,该方法中,在管式反应器中,气态胺与光气在 150-300℃温度进行反应,该管式反应器配备机械搅拌器,并可通过加热夹套控制温度。在 GB 1165831 中揭示的反应器与薄膜蒸发器类似,其搅拌器混合进入反应空间和存在于反应空间的气体,同时还冲刷被加热夹套包围的管式反应器的壁,以防止在管壁上积累聚合物材料。这种累积可能使传热困难。根据 GB 1165831 揭示的内容,进入反应空间的提出物流的混合只能通过搅拌器实现,所述搅拌器以约 1,000 转/分钟速度旋转。这种搅拌器在外部通过贯穿反应器壁的轴驱动。GB-A-1165831 中揭示的方法的一个缺陷是使用高速搅拌器,该搅拌器在外部由穿过反应器壁的轴驱动,因为当使用光气时,因安全原因这种搅拌器需要很高的费用来密封该反应器。另一个缺陷是只能通过搅拌器实现混合气体,搅拌器尽管采用高速旋转仍导致长的混合时间。长混合时间导致反应物宽的接触时间分布,根据 EP-A-570799 揭示的内容这又会导致不良地形成固体。

[0004] EP-A-289840 描述了通过胺以湍流在没有运动部件的圆柱形空间中的气相光气化制备脂(环)族二异氰酸酯,所述光气化温度为 200-600℃,反应时间在 10-4 秒量级范围。通过消除配备有贯穿反应器壁的驱动装置的运动部分,可降低光气泄漏危险。根据 EP-A-289840 揭示的内容,在管式反应器的一端通过喷嘴以及在喷嘴和反应器中混合管之间的环形间隙引入气流,并进行混合。因此 EP-A-289840 公开一种进一步开发的混合技术。气体混合可通过静态混合器(即喷嘴和环形间隙)替代在 GB 1165831 中揭示的搅拌器有利地实施。因为有可能实施 EP-A-289840 所述的方法,根据 EP-A-289840 揭示的内容,对于各种尺寸的管式反应器的以及反应空间内的流速来说,使得在反应空间中产生特征为雷诺数至少 2500、优选至少 4700 的湍流上必需的。根据 EP-A-289840 揭示的内容,如果气态反应的组分能够以大于 90 米/秒的流速通过反应空间,则通常可以保证产生此种湍流。因为在圆柱形空间(管子)中的湍流,在忽略接近壁的流体部分,可实现在该管内相对良好的流动均布和相对窄的停留时间分布。根据 EP-A-570799,这将导致减少固体的形成。EP-A-289840 所揭示的方法的一个缺点是,必须采用高流速,可能只有在使用很长的混合管和反应器管的情况下,才能得到胺完成反应所需的停留时间,尤其如果使用芳胺的情况。

[0005] EP-A-570799 揭示了一种制备芳族二异氰酸酯的方法,其中相关的二胺与光气的反应在管式反应器中、在二胺的沸点以上的温度下、在 0.5-5 秒的平均接触时间内进行。如该说明书所述,反应时间过长以及过短都会导致不希望出现的固体形成。因此,揭示了一种方法,其中与平均接触时间的平均偏差小于 6%。

[0006] 通过在特征为雷诺数高于 4000 或者博登施泰数高于 100 的管式流 (tubularflow) 条件下进行反应, 实现保持该接触时间分布。根据 EP-A-570799 揭示的内容, 因此实现约 90% 的活塞流。流动的所有体积部分基本上具有相同的流动时间, 这样所有体积部分的停留时间大致相等, 反应组分之间的接触时间分布的扩展可能最小。

[0007] 根据 EP-A-570799 揭示内容, 在实际进行该方法时, 与平均接触时间的偏差也主要由混合这些反应组分所需的时间来决定。EP-A-570799 指出, 只要反应组分仍未均匀混合, 在反应空间仍会存在未能与反应组分接触的气体体积, 并且根据该混合程度, 因此获得具有相同流动时间的与反应组分的接触时间不同的体积部分。根据 EP-A-570799 揭示的内容, 因此反应组分应在 0.1-0.3 秒时间内混合至分离程度为 10^{-3} , 所述分离程度用作对混合不完全性的度量 (参见, 例如, Chem.-Ing.-Techn. 44(1972), 第 1051 页及以后等.; Appl. Sci. Res. (the Hague) A3(1953), 第 279 页)。EP-A-570799 揭示原则上可采用基于具有运动和静态混合组件的混合单元的已知方法产生适当短的混合时间。根据 EP-A-570799, 利用射流混合器原理 (Chemie-Ing.-Techn. 44(1972) 第 1055 页, 图 10) 用于足够短的混合时间的特定传送。

[0008] 在射流混合器原理 (Chemie-Ing.-Techn. 44(1972) 第 1055 页, 图 10) 中, 将两种提出物物流 I 和 II 送入管式反应器。提出物物流 I 通过中心喷嘴送入, 提出物物流 II 通过在中心喷嘴和管式反应器壁之间的环形空间送入。在该文献内容中, 提出物物流 I 的流速大于提出物物流 II 的流速。根据喷嘴直径以及提出物物流速之间的流速差确定的一段时间之后, 或者在相应距离之后, 可实现提出物的完全混合。

[0009] 射流混合器原理的一个缺陷是, 当通常结构为管式反应器的反应器的尺寸增大时, 混合喷嘴的尺寸也需要增大, 混合喷嘴通常结构为平滑的射流喷嘴。但是, 当平滑射流喷嘴的直径增大时, 中心射流的混合速度因为需要较大的扩散途径而下降, 因此混合时间相应延长。此外, 返混的危险性增加, 如上所述, 在伯胺与光气的气相反应情况, 这将导致形成聚合物杂质和因此在该反应器中形成固体结块。因此, 在将伯胺气相光气化转化为大工业规模采用的工艺的时候, 不可能采用几何学方法简单转换至适合大工业规模的尺寸量级, 因为必须将内管直径增大到这样一种程度, 即, 使得因与流动方向成直角的距离长而在没有附加措施的情况下不再有可能在要求的短混合时间内混合提出物。

[0010] 如已在 EP-A-570,799 中基本揭示的采用射流混合器原理 (Chemie-Ing.-Techn. 44(1972)p. 1055, 图 10) 对用于气相光气化的管式反应器优化因此是针对通过进一步开发静态混合装置来改进提出物物流的混合的许多应用的主题。

[0011] 根据 EP-A-1526129 揭示的内容, 中心喷嘴中提出物物流中的湍流增加, 对于反应物的混合具有积极影响, 因此对于总的气相反应也具有积极影响。由于混合效果更佳, 形成副产物的倾向降低, 停留时间显著缩短, 因此所需的反应器结构长度显著缩短。EP-A-1526129 揭示了如果使用螺旋盘管作为中心喷嘴中的产生湍流的安装元件, 则混合区 (zone) 的长度可以缩短到其初始长度的 42%。

[0012] 根据 EP-A-1555258 揭示的内容, 在伯胺气相光气化中如果一股提出物物流通过与另一股提出物物流同心设置的环形间隙高速喷射, 则可以消除因增大反应器尺寸和相关增大混合喷嘴尺寸而结果延长混合时间所产生的缺陷。根据 EP-A-1555258 揭示的内容, 这将导致混合扩散路径短以及混合时间很短。EP-A-1555258 指出, 伯胺按照这种方式与

光气进行气相反应,对所需的异氰酸酯的选择性高,并明显减少聚合物杂质和结块的形成。EP-A-155258 还揭示了与使用常规平滑喷嘴的时候相比,在混合处的各种组分的速度类似的条件下,则反应系统中达到最高温度所需的反应空间显著缩短。因此,与现有技术相比,伯胺与光气反应制备相应异氰酸酯的反应可以在显著更短的反应器中进行。揭示的该方法的一个缺陷是中心物流必须很均匀地分布在同心的环形间隙上,第二提出物物流必须很均匀地分布在外环形空间和内环形空间中,以避免在反应空间中不稳定的反应过程。根据 EP-A-1362847 揭示的内容,这种不稳定的反应过程可由温度变化以及反应空间的温度分布的不对称性检测。要求两种提出物物流达到很均匀分布在结构方面的费用很高。此外,在工业规模合成异氰酸酯期间无法完全排除形成很少量的固体,导致堵塞环形间隙,因此降低异氰酸酯装置的可利用性。

[0013] 根据 EP-A-1449826 揭示的内容,因增大反应器尺寸和相关的增大混合喷嘴的尺寸产生的缺陷可以通过将中心物流分在几个喷嘴上来回避。EP-A-1449826 揭示了一种通过相应的二胺的光气化制备二异氰酸酯的方法,在此方法中,任选地用惰性气体或者惰性溶剂的蒸气稀释的气态二胺和光气分别加热至 200–600℃,然后在管式反应器中混合并反应。在此方法中,在管式反应器中设置了平行于管式反应器的轴排列的数量 $n \geq 2$ 个喷嘴,通过所述 n 个喷嘴将包含二胺的物流加入管式反应器中,通过余下的自由空间将光气物流加入管式反应器中。根据 EP-A-1449826 揭示的内容,与具有相同截面积的单一喷嘴(单独喷嘴)相比,通过在该文中揭示的方法实现缩短混合时间。因为显著缩短了混合时间,对反应物的接触时间的分布具有有利影响。反应物在同样接触时间内显著缩短混合时间能够明显缩短在反应空间所需的停留时间,并能够使用长度显著缩短的反应空间。

[0014] 在将 EP-A-1449826 中揭示的过程转化为大规模工业尺寸中,只通过相应增加反应物进入反应空间的速度可以实现必需的短混合时间,例如,按照 W02008/055898 揭示的,即使在使用交替喷嘴结构作为混合装置时所要求的。增大进入速度的一个缺点是,只有在很长的混合管和反应器管的情况下,用于实现胺完全反应所需的停留时间的高流速才是可能的,尤其如果使用芳胺的情况。

发明内容

[0015] 因此,本发明的目的是提供能够通过大工业规模的伯胺与光气的气相反应制备异氰酸酯的方法,该方法包括在同样反应物进入速度下更快速混合反应物,同时降低混合单元堵塞的风险。

[0016] 可通过以下方法惊奇地实现了该目的,在该方法中,伯胺与光气在管式反应器中在高于所述胺沸点的温度下在气相中反应,提出物物流通过喷嘴设置进入反应空间,从而使一个提出物物流通过平行于反应空间轴排列的 $n \geq 1$ 个喷嘴送入反应空间,第二提出物物流通过在喷嘴周围的自由空间送入该反应空间。该反应空间包含至少一个运动混合装置。

[0017] 惊奇的是,通过将射流混合器原理与运动混合装置结合,在不增大反应物的进入速度或者使用易于堵塞的喷嘴结构的情况下,仍可实现了在大工业规模上增大反应器尺寸和一个或多个混合喷嘴的尺寸,显著缩短提出物物流的混合时间。本领域的技术人员并不能预见静态和运动混合装置的这种有利结合,因为根据现有技术,不能证实使用运动混合

器能有利于快速气相反应。

具体实施方式

[0018] 本发明提供一种由相应伯胺与光气反应制备伯异氰酸酯的方法。在该方法中，伯胺与光气在管式反应器中在高于该胺沸点的温度反应。在包括反应空间的管式反应器中，

[0019] a) 将至少一个含光气的提出物物流 P 和至少一个含胺的提出物物流 A 通过喷嘴设置送入反应空间，所述喷嘴设置包括平行于管式反应器旋转轴排列的 $n \geq 1$ 个喷嘴以及在喷嘴周围的自由空间，和

[0020] b) 将一个提出物物流 A 或 P 通过喷嘴送入反应空间，将另一个提出物物流通过喷嘴周围的自由空间送入反应空间，和

[0021] c) 该反应空间包含至少一个运动混合装置。

[0022] 管式反应器通常包括与流动方向基本旋转对称的反应空间。在本发明内容中，“旋转对称”根据现有技术（例如参见 WO 2007/028751A1，第 3 页，1.28 等），表示某一个物体或者空间（本文中为反应空间）在绕着旋转轴旋转的时候，具有旋转对称性。这种对称可以是例如二次旋转对称轴 (C2)，三次旋转对称轴 (C3) 或四次旋转对称轴 (C4)，或者优选是完全旋转对称性 (C_{∞})。因此，例如边界为椭圆形的区域具有二次旋转对称轴。再例如，圆形边界的区域具有完全旋转对称性。

[0023] 最佳的是，在本发明中使用的管式反应器在流动方向上具有变宽、保持恒定以及/或者减小的流经截面积，还任选仅在一些区段 (section) 具有上述流经截面积。

[0024] 流经截面为卵形或者由任何所需闭合平面多边形构成的反应空间都不是优选的，但是原则上也可能。

[0025] 在本发明的内容中，词语“平行于管式反应器轴排列的喷嘴”应理解为表示在特定喷嘴的中心轴方向与反应器中心轴方向之间的夹角偏差小于 5° ，优选小于 3.5° 。

[0026] 在本发明的优选实施方式中，平行于管式反应器轴排列的 n 个喷嘴，当 n 是大于或等于 1 的正整数时，优选具有相同的直径。各喷嘴最优选在制造公差的范围具有相同的结构。

[0027] 当 n 为大于 1 的正整数时， n 个喷嘴以平行于管式反应器轴排列的设置优选在绕反应器轴的圆环上。在另一个实施方式中，如果使用 $n > 2$ 个独立喷嘴， $n-1$ 个独立喷嘴可位于绕一个中心设置的喷嘴的圆环上。具体地，当 n 是大于 1 的正整数时， n 个以平行于反应器轴排列的喷嘴的设置是旋转对称的。

[0028] 在另一个优选实施方式中，当 n 至少是 1 的正整数时， n 个以平行于管式反应器轴排列的喷嘴各自通过挠性或刚性连接件与一个提出物物流的进口连接。刚性连接件可以是管线部件，挠性连接件可以是例如软管或优选补偿器。

[0029] 在本发明方法的另一个优选实施方式中，通过 n 个平行于管式反应器轴排列的喷嘴将胺（即，至少一个含胺的提出物物流）送入反应器，其中， n 为至少 1 的正整数。在此实施方式中，光气（即，至少一个含光气的提出物物流）引入喷嘴周围的空间，即由反应器壁和至少一个胺喷嘴划界的空间。如果胺物流只通过一个喷嘴（即 $n = 1$ ）送入反应空间，该喷嘴优选中心位于反应器中反应空间的纵轴上。

[0030] 在本发明方法的另一个实施方式中，通过 n 个平行于管式反应器轴排列的喷嘴将

光气（即，至少一个含光气的提出物物流）送入反应器，其中， n 为至少 1 的正整数。在此实施方式中，胺（即，至少一个含胺的提出物物流）引入喷嘴周围的空间，即由反应器壁和至少一个光气喷嘴划界的空间。如果光气物流只通过一个喷嘴（即 $n = 1$ ）送入反应空间，该喷嘴优选中心位于反应器中反应空间的纵轴上。

[0031] 在本发明的方法中，提出物物流优选以连续方式送入反应空间，优选进入反应空间的速度比值为 2-20，更优选 3-15，最优选 4-12。较好地，通过以平行于管式反应器轴排列的 n 个喷嘴送入反应空间的提出物物流以较高流速进入反应器。该提出物物流最优选是含胺的提出物物流 A。

[0032] 在本发明方法的具体实施方式中， $n \geq 1$ 个平行于管式反应器轴排列的喷嘴，或当 $n = 1$ 时，优选在反应器中的中心位置的喷嘴可配备有另外的产生湍流的元件，例如，盘管、螺旋盘管或者以一定角度引入流动中的圆形或正方形板。

[0033] 在本发明方法的又一个优选实施方式中，在喷嘴周围的自由空间由反应器壁和 $n \geq 1$ 个喷嘴划界，该自由空间包含至少一个，优选至少两个流动均衡器 (equalizer) 和 / 或流动整流器 (flow rectifier)，它们使在该空间中在其整个截面上流动速度均等。例如，可以使用多孔板塔盘、筛网。烧结的金属、玻璃料或松散材料，优选多孔板塔盘作为流动均衡器。同样可以使用蜂窝体结构和管式结构作为流动整流器，如 EP-A-1362847 中揭示的。

[0034] 与静态混合装置不同，在本发明内容中，运动混合装置应理解为表示旋转或通过振动而运动的元件。合适的混合装置的例子包括：搅拌器，例如螺旋桨搅拌器，斜角桨式搅拌器，圆盘搅拌器、叶轮搅拌器，十字臂搅拌器，锚式搅拌器，桨式搅拌器或栅格搅拌器，盘管搅拌器 (coiled stirrer) 和齿盘搅拌器。搅拌器可以有一个或多个翼，桨叶，圆盘，臂或锚，它们可安装在轴上。优选翼或桨叶。翼，桨叶，圆盘，臂或锚可安装在沿轴的不同位置，优选它们安装沿轴的相同位置。最优选安装在轴的端部。较好地，运动混合装置具有一个以上的翼或一个以上的桨叶。翼或桨叶可成一定角度或直线设置，可具有任何所需的形状或曲线。

[0035] 运动混合装置的旋转速度可以慢或快，快定义为 $> 1,000$ 转 / 分钟 (rpm)，慢定义为 $\leq 1,000$ 转 / 分钟。运动混合装置优选具有慢的旋转速度。

[0036] 至少一个运动混合器可采用各种方法驱动。具体地，其可以通过外部驱动装置或者利用送入该反应空间的至少一个提出物物流的脉冲来驱动。最优选地，至少一个运动混合装置以一定方式驱动，即，使特定混合装置的运动配件例如轴不穿过反应器壁引入。当使用热光气时，这点从安全角度特别重要。

[0037] 在本发明内容中，外部驱动装置应理解为表示位于反应器外部的那些驱动装置。合适的外部驱动装置的例子包括：马达，特别是电动机，驱动能量优选间接传动到运动混合装置（即，运动混合装置的运动元件没有以穿过反应器壁方式引入）。合适的间接驱动表示在此可提到的例如磁耦合驱动。

[0038] 还可以利用至少一个提出物物流的脉冲来驱动至少一个运动混合装置。为此，一方面，可以利用通过 $n \geq 1$ 个平行于管式反应器旋转轴排列的喷嘴和 / 或通过在所述喷嘴周围的自由空间进入反应空间的提出物物流 A 和 / 或 P 的脉冲驱动所述运动混合装置，即，在这种情况下，利用反应空间中的流动脉冲来驱动该反应空间中运动混合装置。在反应空间中的至少一个运动混合装置还优选可通过至少一个轴与驱动螺旋桨（在反应空间的外部）

连接。较好地,驱动螺旋桨进入反应空间之前处于流动方向,特别是在提出物物流 A 和 / 或提出物物流 P 中。在特别优选的实施方式中,驱动螺旋桨在通过 $n \geq 1$ 个平行于管式反应器旋转轴排列的喷嘴送入的提出物物流中。在另一个优选的实施方式中,驱动螺旋桨在通过喷嘴周围的自由空间区域送入的提出物物流中。

[0039] 驱动螺旋桨可具有一个或多个翼,桨叶,圆盘,臂或锚。优选翼或桨叶。较好地,驱动螺旋桨具有一个以上的翼或一个以上的桨叶,它们优选以一定角度安装在轴上。

[0040] 如果使用一个以上的运动混合装置,几个运动混合装置优选采用相同的方法驱动,即所有运动混合装置优选通过外部驱动装置或者利用至少一个提出物物流的脉冲驱动。较好地,每个运动混合装置具有独立的驱动螺旋桨,但是也可以设想由一个驱动螺旋桨驱动几个运动混合装置。较好地,外部驱动装置只驱动一个运动混合装置,但是也可以设想由一个外部驱动装置驱动几个运动混合装置。较好地,每个运动混合装置与一个驱动螺旋桨连接,但是,也可以设想每个运动混合装置由一个以上的驱动螺旋桨驱动。

[0041] 运动混合装置在反应空间内。在本发明的内容中,反应空间始于从平行于管式反应器轴排列的 $n \geq 1$ 个喷嘴的流动方向上的流动出口,其中, n 是至少为 1 的正整数。从 $n \geq 1$ 个平行于管式反应器轴排列的喷嘴的流动出口,提出物物流开始混合,因为气相反应的速度,伯胺立刻开始光气化。

[0042] 至少一个运动混合装置可位于反应区中的任何所需位置。较好地,所述至少一个运动混合装置在流动方向上离开反应空间的起始点的距离小于 $5xD$,最优选小于 $3xD$ 。在本内容中, D 表示在离开喷嘴出口的高度处的反应空间的最大直径。如果在反应区中存在几个运动混合装置,优选它们在该反应区具有相同的位置。

[0043] 运动混合装置可以中心位于反应器的轴上,但是也可以设想运动混合装置相对于反应器轴的偏心位置。

[0044] 如果在反应空间使用一个以上的运动混合装置,它们优选位于围绕反应器轴的圆环上。在又一个实施方式中,运动混合装置可位于围绕中心设置的运动混合装置的圆环上。如果使用一个以上的运动混合装置,优选以对称方式设置。

[0045] 在另一个优选的实施方式中,反应器具具有 $n > 1$ 个平行于反应空间的轴排列的喷嘴和 $m \geq 1$ 个运动混合装置,其中 n 和 m 各自是正整数,全部设置优选为对称的。在另一个特别优选的实施方式中, $n > 1$ 个平行于反应空间的轴排列的喷嘴和 $m \geq 1$ 个运动混合器的设置优选相对于反应器轴为对称的,其中 n 和 m 各自是正整数。

[0046] 至少一个运动混合装置的翼,桨叶,圆盘,臂或锚可具有不同的长度。如果使用特征为完全旋转对称性的反应空间,最大长度限定为该反应器直径的一半。相反,如果使用特征为 C_2 对称性的反应空间,这些配件的最大长度由较短反应器直径的一半得到。较好地,翼,桨叶,圆盘,臂或锚距反应空间壁的距离为 $0.01xD$,最优选 $0.1xD$,其中 D 具有上述定义。

[0047] 通过在反应空间中的至少一个运动混合装置,改进了提出物混合,该混合器中的一个提出物物流通过 $n \geq 1$ 个平行于反应空间轴排列的喷嘴送入该反应空间,第二提出物物流通过剩余的自由空间送入反应空间。

[0048] 在设置至少一个运动混合装置的情况,在位于至少一个平行于反应空间轴的喷嘴的轴上,因为离开平行于管式反应器轴排列的喷嘴的提出物射流发生扩散而改进了混合,因此与离开该自由空间的提出物物流更快速混合。

[0049] 在反应器具具有 $n > 1$ 个平行于反应空间轴排列的喷嘴和 $m \geq 1$ 个运动混合装置（其中 n 和 m 各自是正整数，并优选相对于反应器轴对称设置）的实施方式情况， $m \geq 1$ 个运动混合装置具有通过增加湍流和扭转流动来强化提出物流混合的效果。

[0050] 因为反应空间有至少一个运动混合装置，因此有可能在同样的反应物进入速度下增大喷嘴的直径，而不降低因此发生的射流的混合速度，并且没有延长混合时间和延长接触时间的不利结果。特别惊奇的是，慢运转的运动混合装置产生足够的附加湍流，可将混合区缩短最长达 40%。

[0051] 可优选转化为气相但不发生分解的伯胺可用于本发明的方法。特别合适的是具有 1-15 个碳原子的脂族烃或脂环族烃的胺，特别是二胺。尤其合适的胺是 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。最优选使用 1,6-二氨基己烷（HAD）。

[0052] 在本发明的方法中同样优选使用优选在不分解的情况下能转化为气相的芳族胺。优选的芳族胺的例子为甲苯二胺（TDA），特别是 2,4-TDA 和 2,6-TDA 及其混合物；二胺基苯；萘二胺（NDA）；以及 2,2'，2,4' - 或 4,4' - 亚甲基二苯基二胺（MDA）或其异构体混合物。最优选的是甲苯二胺（TDA），特别是 2,4-TDA 和 2,6-TDA 及其混合物。

[0053] 在进行本发明的方法之前，通常将原料胺汽化和加热至 200-600 °C，优选 200-500 °C，最优选 250-450 °C，任选地以用 N_2 ，He 或 Ar 之类的惰性气体或者惰性溶剂（例如芳烃，其任选被卤素取代，例如为氯苯或邻二氯苯）的蒸气稀释的形式加入反应空间内。

[0054] 原料胺的汽化可以在任何已知的汽化设备中进行。优选的汽化系统是在降膜蒸发器上高循环输出的条件下引入少量加工物料（work content），并且为了将胺受热的影响减至最小，任选将惰性气体或惰性溶剂的蒸气送入该系统的那些系统。

[0055] 在本发明的一个最优选的实施方式中，使用一种汽化系统，在该系统中使得少量的加工物料（work content）在至少一个微型热交换器或者微型蒸发器上循环。例如在 EP-A-1754698 中揭示了使用合适的热交换器进行胺的汽化。EP-A-1754689 的第 [0007]-[0008] 段和第 [0017]-[0039] 段中揭示的设备优选用于本发明的方法。

[0056] 气态胺可能仍含有未汽化的胺液滴（气溶胶）。但是，所述气态的胺优选基本不含未汽化的胺的液滴，也就是说，以胺的总重量为基准计，不大于 0.5 重量%，最优选不大于 0.05 重量%的胺以未气化的胺的液滴的形式存在，剩余部分的胺都以蒸气形式存在。最佳的是，所述气态的胺不含未汽化的胺的液滴。

[0057] 原料胺的汽化和过热优选分几个阶段进行，以避免未汽化的液滴进入气态胺物流中。特别优选的是多阶段汽化和过热步骤，其中在汽化和过热系统之间加入液滴分离器，以及 / 或者汽化设备也可以起液滴分离器的作用。例如，合适的液滴分离器的描述见“Droplet Separation”A. Bürkholz, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim-New York-Basel-Cambridge, 1989。在气态胺离开流动方向上的最后一个过热器之后，已经被预热至预定温度的所述气态胺以优选 0.01-60 秒，更优选 0.01-30 秒，最优选 0.01-15 秒的平均停留时间加入反应器或者用于反应的喷嘴设置。在这种情况下通过一些技术措施减小重新形成液滴的风险，例如可以充分绝热，以避免由于辐射而造成损失。通过在进入反应器之前，形成基本不含液滴的气态胺物流，显著增加了反应器的操作时间。

[0058] 在本发明的方法中，使用相对于胺基过量的光气来反应是有利的。较佳地，存在

的光气与胺基的摩尔比为 1.1 : 1-20 : 1, 优选为 1.2 : 1-5 : 1。也可以将光气加热至 200-600℃, 任选地以用例如 N₂, He 或 Ar 之类的惰性气体或者用惰性溶剂 (例如芳烃, 其包含或者不含卤素取代基, 例如氯苯或者邻二氯苯) 的蒸气稀释的形式加入反应空间。

[0059] 在本发明的方法中, 如上所述将独立加热的反应物通过喷嘴设置引入管式反应器的反应空间, 并考虑到合适反应时间优选绝热反应。然后优选通过冷却反应混合物至高于相应氨基甲酰氯分解温度的温度, 冷凝该异氰酸酯。

[0060] 根据所使用的胺的性质、起始温度、反应空间内温度的绝热升高、胺与光气的摩尔比、用惰性气体对反应组分进行的任意稀释、以及所选择的反应压力, 用于胺基与光气完全反应制备相应的异氰酸酯基所需的停留时间为 0.05-15 秒。

[0061] 如果对于特定系统完全反应的最短停留时间 (根据所用的胺、起始温度、绝热升温、反应物摩尔比、稀释气体、反应压力决定) 被超出的比例小于 20%, 优选小于 10%, 则可以基本上避免形成次级反应产物, 例如异氰脲酸酯和碳二亚胺。

[0062] 较好地, 反应空间和喷嘴设置都没有会导致受热并引起次级反应 (例如形成异氰脲酸酯或碳二亚胺) 的加热表面, 或者没有会导致冷凝引起形成沉积的冷却表面。在不考虑通过辐射和传导带来的任何损失的情况下, 光气和胺提出物优选以这种方式绝热反应。在本文中, 所述混合单元和反应器中的绝热升温仅仅是通过提出物物流的温度、组成和相对计量关系以及在混合单元和反应器内的停留时间确定的。

[0063] 在本发明方法的优选的实施方式中, 所用的反应器在所要求的反应条件下的物料通过量 > 1 吨胺 / 小时, 优选为 2-50 吨胺 / 小时, 最优选为 2-12 吨胺 / 小时。这些数值最优选用于甲苯二胺。在本文中, 物料通过量表示每小时可以有所述物料通过量的胺在反应器中反应。

[0064] 在反应空间内发生光气化反应之后, 从优选至少包含异氰酸酯、光气和氯化氢的气体反应混合物中分离出形成的异氰酸酯。这可以通过以下方式进行, 例如, 在混合物离开反应空间之后在惰性溶剂中对其进行连续冷凝, 这是其它气相光气化工工艺已经推荐的做法 (EP-A-0749958)。

[0065] 但是, 较佳的是, 通过以下工艺过程进行冷凝, 其中本发明方法中使用的反应空间具有至少一个区, 向该区内喷入一种或多种合适的液流 (" 骤冷液 "), 使得胺与光气反应形成相应的异氰酸酯的反应停止。如 EP-A-1403248 所述, 用该方法可以在不使用冷表面的情况下进行气体混合物的快速冷却。

[0066] 在本发明特别优选的实施方式中, 如 EP-A-1403248 所述, 所述至少一个区 (冷却区) 结合到骤冷阶段之中。在本发明特别优选的实施方式中, 使用两个或更多个冷却区, 这些冷却区与骤冷阶段成一体并一起操作, 如在 EP-A-1935875 中关于结构和操作所揭示的。

[0067] 也可以不是将反应器的一个或多个冷却区与一个或多个骤冷阶段整体组合 (在 EP-A-1935875 中揭示), 而是将几个反应器的冷却区与骤冷阶段整体组合。但是, 优选具有包括骤冷阶段的至少一个冷却区的反应器的整体组合。

[0068] 不考虑选择的冷却过程的特性, 宜选择至少一个冷却区的温度, 使得该温度高于相应异氰酸酯的氨基甲酰氯的分解温度。异氰酸酯和适当时的共用作胺气流和 / 或光气物流中的稀释剂的溶剂应最大程度地冷凝, 或者最大程度地溶解于该溶剂, 而过量的光气、氯

化氢和任选共用作为稀释剂的惰性气体最大程度地通过该冷凝或骤冷阶段,而没有被冷凝或溶解。保持在 80-200℃、优选 80-180℃的溶剂(例如氯苯和/或二氯苯),或者保持在这些温度范围的异氰酸酯,或者异氰酸酯与氯苯和/或二氯苯的混合物特别适合于从气态反应混合物选择性分离异氰酸酯。基于在特定温度下的物理数据,压力和组成,本领域技术人员可以很容易地确定在骤冷阶段中冷凝的异氰酸酯的重量含量,或者通过该骤冷阶段而未被冷凝的异氰酸酯的重量含量。同样,可以很容易地确定通过骤冷阶段而未被冷凝或者溶解在骤冷液中的过量光气、氯化氢和任选用作稀释剂的惰性气体的重量含量。

[0069] 通过反应空间的压力梯度,可以确保产生流过反应空间而不发生显著返混的气态反应混合物,这是本发明方法优选的。优选在混合之前的提出物进料管线与冷凝或骤冷阶段出口之间存在压力梯度。较佳的是,所述混合之前的提出物进料管线内的绝对压力为 200-3,000 毫巴,所述冷凝或骤冷阶段之后的绝对压力为 150-2,500 毫巴。但是,为了确保提出物的所述定向流动和良好混合,从所述提出物进料管道、通过反应空间、到冷凝或骤冷阶段之后的压差优选保持至少 50 毫巴是适当的。

[0070] 离开冷凝或骤冷阶段的气体混合物在下游用合适的洗涤液体洗涤气体中优选不含残余的异氰酸酯,然后以适合于本领域技术人员的任何已知方式优选不含过量光气。可以通过以下方法实现该目的:冷阱,吸收在惰性溶剂(例如氯苯或二氯苯)中,或者在活性炭上吸附和水解。通过光气回收阶段的氯化氢气体可以用已知适合于回收光气合成中所需的氯气的任何方式再循环。用于气体洗涤之后得到的洗涤液随后优选在反应空间的相应区内至少部分地用作冷却气体混合物的骤冷液。

[0071] 然后优选通过蒸馏对来自冷凝或骤冷阶段的溶液或者混合物进行处理,制得纯的异氰酸酯。

[0072] 提供了以下实施例来说明本发明的具体实施方式。

[0073] 实施例

[0074] 实施例 1:没有搅拌器的冷流动模式:

[0075] 在环境条件下,空气以 5.5 米/秒的速度从内径 54 毫米的管流过。该管端部接有直径 40 毫米的喷嘴,喷嘴中的空气流速为 10 米/秒。空气以自由射流从喷嘴射出进入敞开的半空间。为测定有效射流的扩张角,通过注射器在气流中加入喷雾气溶胶,采用视频测量技术,在距喷嘴口下游 717 毫米的位置测定射流直径为 167 毫米。转换后,这相应于喷嘴射流的有效扩张角为 10.1°(总角度)。按照这种方式测定的有效扩张角可用作对喷嘴混合效率的度量。假设指定的外部流动(在喷嘴周围的环形空间的直径),可由该射流和外部流动计算混合路径。

[0076] 实施例 2:有搅拌器的冷流动模式:

[0077] 在环境条件下,以 5.5 米/秒的速度,使空气流过例如实施例 1 中使用的内径 54 毫米的管。在所述管的轴上有可旋转安装的旋转轴,其对着流动方向的一端固定有一螺旋桨,该螺旋桨直径为 50 毫米,其上有 6 个设置成约 45° 角的叶片。在螺旋桨下游,所述管端部有直径 40 毫米的喷嘴,从喷嘴射出自由射流状态的空气进入敞开的半空间。管轴上的旋转轴延伸至喷嘴口下游 20 毫米的位置。在该位置安装搅拌器,该搅拌器具有六个平行于喷嘴排出的气体流动方向排列的叶片,搅拌器的直径为 40 毫米。通过流动使旋转轴上面对流动方向的端部上的螺旋桨运动,并通过该旋转轴将这种运动传递至喷嘴下游的搅拌器。通过

离心传送搅拌器,以 10 米 / 秒轴向速度从喷嘴排出的空气获得从旋转轴向外的径向速度分量。为测定有效射流的扩张角,通过注射器在气流中加入喷雾气溶胶,采用视频测量技术,在距喷嘴口下游 717 毫米的位置测量射流直径为 253 毫米。转换后,这相应于喷嘴射流的有效扩张角为 16.9° (总角度)。假设指定的外部流动(喷嘴周围的环形空间的直径),与实施例 1 相比这种明显更大的喷嘴射流扩张角导致射流与这种外部流动的相应较短的混合路径。在喷嘴周围的环形空间的直径假设是恒定的的情况下,根据以下等式可计算混合路径长度的比例:

[0078]

$$\frac{\text{实施例2混合路径长度}}{\text{实施例1混合路径长度}} = \frac{\text{正切}(0.5 \cdot \text{实施例1扩张角})}{\text{正切}(0.5 \cdot \text{实施例2扩张角})}$$

[0079] 在这种情况下,实施例 2 的混合路径长度仅为实施例 1 混合路径长度的 60%,即,可以说该搅拌器具有将混合路径长度缩短 40% 的效果。

[0080] 实施例 3:TDA 光气化(根据本发明):

[0081] 将作为提出物物流 A 的 1.9 吨 / 小时的 2,4- 和 2,6- 甲苯二胺 (80 : 20) 的蒸气通过喷嘴送入旋转对称的反应空间,光气与气态 HCl 作为提出物物流 P 通过在喷嘴周围的自由空间送入该反应空间。提出物流 A 和 P 各自独立地加热至高于 300°C 。在喷嘴下游,反应空间具有搅拌器,该搅拌器通过安装旋转轴固定到喷嘴上,该搅拌器由喷嘴排出的流体的脉冲驱动。该旋转轴不穿过反应器壁。搅拌器包括六个叶片,均匀分布在圆周上。反应空间中的反应在绝热条件下进行,停留时间小于 10 秒,反应器出口温度约为 430°C 。将该气体混合物通过冷凝阶段,从而冷却到约 165°C 的气体温度。将得到的冷凝物通入蒸馏工序,得到纯 TDI。在之后的洗涤步骤中,用邻二氯苯洗涤未冷凝的气体混合物,通过吸收将副产物 HCl 与过量的光气分离。洗涤步骤中得到的邻二氯苯用于冷凝步骤。

[0082] TDA 进料管线和冷凝阶段气体出口之间的压差为 10 毫巴,以实现从进料管线的定向气体流动。

[0083] 在 200 小时的试验时间后,压差为 11 毫巴,因此在大规模工业测量仪器的测量精确度范围内未改变。检查显示没有固体沉积。

[0084] 虽然在前文中为了说明起见,对本发明进行了详细的描述,但应理解,这些详细描述仅仅是为了说明,在不偏离本发明的精神和范围的情况下,本领域技术人员可对其作出改变,本发明仅由权利要求书限定。