

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 265/14 (2006.01)

C07C 263/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410087038.3

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100355726C

[22] 申请日 2004.10.22

[21] 申请号 200410087038.3

[30] 优先权

[32] 2003.10.23 [33] DE [31] 10349504.5

[73] 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 H·赫罗尔德 V·米歇尔

W·柯尼

[56] 参考文献

US2004167354A 2004.8.26

US4289732A 1981.9.15

US4419295A 1983.12.6

审查员 王加松

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 3 页

[54] 发明名称

在气相中制备异氰酸酯的方法

[57] 摘要

在气相中制备异氰酸酯的方法，其中通过流体动力学措施例如增加中央喷射器内进料气流的涡流，显著改善反应物的混合，从而显著改善反应条件。结果，缩短了反应器中必需的滞留时间，从而缩短了反应器的长度，避免了引起在反应器中结块的聚合副产物的生成和反应器操作周期的缩短。

1. 制备通式 (I) 的二异氰酸酯和/或三异氰酸酯的方法:



式中

R 是具有最高达 15 个碳原子的脂族、环脂族或芳香族烃基, 条件是至少两个碳原子存在在两个 NCO 基团之间, 和

n 是 2 或 3,

其中包括使通式 (II) 的二胺和/或三胺在气相中发生光气化作用:



式中

R 是具有最高达 15 个碳原子的脂族、环脂族或芳香族烃基, 条件是至少两个碳原子存在在两个氨基之间, 和

n 是 2 或 3,

其中光气化作用是在具有中央喷射器和中央喷射器与管式反应器壁之间的环形空间的管式反应器中进行的, 其中在中央喷射器内产生涡流, 通过中央喷射器将其中包含二胺和/或三胺的进料气流加到管式反应器中, 通过环形空间将包含光气的进料气流加到管式反应器中。

2. 制备通式 (I) 的二异氰酸酯和/或三异氰酸酯的方法:



式中

R 是具有最高达 15 个碳原子的脂族、环脂族或芳香族烃基, 条件是至少两个碳原子存在在两个 NCO 基团之间, 和

n 是 2 或 3,

其中包括使通式 (II) 的二胺和/或三胺在气相中发生光气化作用:



式中

R 是具有最高达 15 个碳原子的脂族、环脂族或芳香族烃基, 条件是至少两个碳原子存在在两个氨基之间, 和

n 是 2 或 3,

其中光气化作用是在具有中央喷射器和中央喷射器与管式反应器壁

之间的环形空间的管式反应器中进行的, 其中在中央喷射器内产生涡流;

其中使包含二胺和/或三胺的进料气流与包含光气的进料气流交换位置, 使包含二胺和/或三胺的进料气流通过环形空间加到管式反应器中, 和使包含光气的进料气流通过中央喷射器加到管式反应器中。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中借助于一个或多个产生涡流的内部部件, 增加通过中央喷射器输送的气流的涡流。

4. 根据权利要求 3 的方法, 其中使用圆形或有角度的倾斜板作为产生涡流的部件。

5. 根据权利要求 3 的方法, 其中使用螺旋状部件作为产生涡流的部件。

6. 根据权利要求 1 的方法, 其中利用相应二胺的光气化作用制备二异氰酸酯。

7. 根据权利要求 1 的方法, 其中通过中央喷射器将 200℃—600℃气态的脂族、环脂族和/或芳香族二胺加到管式反应器中, 通过环形空间将 200℃—600℃超过化学计算量的光气加到管式反应器中。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中采用异佛尔酮二胺、或六亚甲基二胺、或双(对氨基环己基)甲烷作为二胺。

9. 根据权利要求 1 的方法, 其中采用异构体比例为 80/20—65/35 的 2,4-/2,6-甲苯二胺混合物或纯的 2,4-甲苯二胺异构体作为二胺。

10. 根据权利要求 1 的方法, 其中制备三异氰酸根合壬烷。

11. 根据权利要求 1 的方法, 其中 R 具有 4—13 个碳原子。

12. 根据权利要求 3 的方法, 其中利用相应二胺的光气化作用制备二异氰酸酯。

13. 根据权利要求 3 的方法, 其中通过中央喷射器将 200℃—600℃气态的脂族、环脂族和/或芳香族二胺加到管式反应器中, 通过环形空间将 200℃—600℃超过化学计算量的光气加到管式反应器中。

14. 根据权利要求 3 的方法, 其中采用异佛尔酮二胺、或六亚甲基二胺、或双(对氨基环己基)甲烷作为二胺。

15. 根据权利要求 3 的方法, 其中采用异构体比例为 80/20—65/35 的 2,4-/2,6-甲苯二胺混合物或纯的 2,4-甲苯二胺异构体作为二胺。

16. 根据权利要求 3 的方法, 其中制备三异氰酸酯。

在气相中制备异氰酸酯的方法

与有关专利申请的交叉参考

本专利申请要求 2003 年 10 月 23 日提交的德国专利申请 No.103 49 504.5 在 35 U.S.C. § 119 (a) — (d) 下的优先权。

发明背景

1. 发明领域

本发明针对在气相中制备异氰酸酯的方法，特别是针对改善该方法所用反应物的混合。

2. 对现有技术的说明

EP-A 0 289 840 叙述了利用相应的气态脂族、环脂族二胺在 200℃—600℃下的光气化作用制备脂族、环脂族二异氰酸酯的方法。加入超过化学计算量的光气。首先将气态脂族、环脂族二胺或脂族、环脂族二胺/惰性气体混合物的过热气流，其次将光气连续加入圆筒形反应室中，使它们在其中互相混合并发生反应。采用保持涡流流动的方法进行放热的光气化反应。

气态原料常常在管式反应器中反应。在喷射混合器方法的情况下（化学-工程技术（Chemie-Ing.-Tech., 44, p.1055 (1972), 图 10），将两个进料气流 A 和 B 加入反应器中，通过中央喷射器加入进料气流 A，通过中央喷射器和管式反应器壁之间的环形空间加入进料气流 B。进料气流 A 的流速比进料气流 B 的流速高。结果，在管式反应器中发生反应物的混合，因而在它们之间发生反应。在通过芳香族二胺在气相中的光气化作用制备芳香族二异氰酸酯方面，以这种方式进行反应具有工业价值（例如 EP-A-0 570 799）。

由于没有外加措施，混合进行缓慢，所以这种已知的方法要求非常长的反应器。

反应物混合缓慢的后果是生成聚合的副产物，聚合副产物的生成引起反应器中结块甚至是堵塞，因而缩短了反应器的操作周期。此外，较大的反应器长度会引起投资费用的增加。

因此,本发明的目的是,寻找利用相应的脂族、环脂族和芳香族二胺在高温下在气相中的光气化作用,制备脂族、环脂族和芳香族二异氰酸酯的方法,其中反应物的混合明显地比在迄今已知的方法中进行得较快。

发明概述

本发明涉及在气相中制备异氰酸酯的方法,其中采用增加涡流等流体动力学措施改善管式反应器中的反应条件,显著地改善了反应物的混合。结果,缩短了反应物在反应器中必需的滞留时间,因而缩短了所需的反应器长度,避免了引起反应器中结块和缩短反应器操作周期的聚合副产物的生成。

因此,本发明针对制备通式(I)的二异氰酸酯和三异氰酸酯的方法:



式中

R是具有高达15个碳原子的脂族、环脂族或芳香族烃基,条件是至少两个碳原子存在在两个NCO基团之间,和

n是2或3,

本发明的方法包括使通式(II)的二胺和/或三胺在气相中发生光气化作用:



式中

R是具有高达15个碳原子的脂族、环脂族或芳香族烃基,条件是至少两个碳原子存在在两个氨基之间,和

n是2或3,

其中光气化作用是在具有中央喷射器和在中央喷射器和管式反应器壁之间的环形空间的反应器中进行的,其中在中央喷射器内产生涡流,其中通过中央喷射器将包含二胺和/或三胺的进料气流加到管式反应器中,和通过环形空间将包含光气的进料气流加到管式反应器中。

附图简述

图1示出根据本发明的管式反应器的局部正视图;

图2A示出作为图1中管式反应器涡流发生器的倾斜板侧视图;

图2B示出作为图1中管式反应器涡流发生器的倾斜板平面图;和

图 3 示出可以用作本发明管式反应器涡流发生器使用的螺旋状部件。

发明详述

除了的操作实例中或另外指出时以外，在说明书和权利要求中使用的关于成分数量和反应条件等的所有数字或措辞，在所有情况下均应理解为可用“约”这个词来修饰。

现在意外地发现，增加中央喷射器内进料气流的涡流，对反应物的混合并从而对气相反应，基本上具有积极的影响。由于混合较好的结果，生成副产物的趋势下降，显著降低了必需的滞留时间，从而显著地降低了反应器长度。因此当进料气流经过下面更详细说明的新措施时，可以显著降低现有技术方法的缺点。

本发明提供利用通式 (II) 的相应二胺和/或三胺在气相中的光气化作用，制备通式 (I) 的二异氰酸酯和三异氰酸酯的方法：



式中

R 是具有高达 15 个碳原子，优选 4—13 个碳原子的脂族、环脂族或芳香族烃基，条件是至少两个碳原子存在在两个 NCO 基团之间，和

n 是 2 或 3，



式中

R 是具有高达 15 个碳原子，优选 4—13 个碳原子的脂族、环脂族或芳香族烃基，条件是至少两个碳原子存在在两个氨基之间，和

n 是 2 或 3，

该方法的特征在于，光气化作用是在具有中央喷射器和中央喷射器和管式反应器壁之间的环形空间的反应器中进行的，中央喷射器位于管式反应器的中央，中央喷射器与一个进料气流的入口连接，第二个进料气流的入口位于环形空间内，在中央喷射器内产生涡流。

其中通过中央喷射器将包含二胺和/或三胺的进料气流加到管式反应器中，通过环形空间将包含光气的进料气流加到管式反应器中。优选利用内部部件增加进料气流流过中央喷射器的涡流程度。

在本发明方法的另一个实施方案中，将包含二胺和/或三胺的进料气流和包含光气的进料气流交换位置，使包含二胺和/或三胺的进料气流通

过环形空间加到管式反应器中, 和使包含光气的进料气流通过中央喷射器加到管式反应器中。

优选采用倾斜安装在气流中的一个或多个圆形或环形板或螺旋状部件作为中央喷射器中增加涡流的内部部件。

倾斜板或多个倾斜板组合的任务是增加中央喷射器内的涡流程度。

螺旋状部件的任务是增加中央喷射器内气流的涡流程度和使气流形成螺旋状部件, 以便利用离心作用帮助内外气流的混合。

本发明的方法能够缩短通过环形空间和通过中央喷射器加入的进料气流的混合距离, 与没有产生涡流的内部部件情况下的对比值相比, 混合距离缩短至少 50%

在本发明的方法中, 由相应的二胺和/或三胺制备二异氰酸酯和/或三异氰酸酯。

在本发明的方法中, 优选利用相应二胺的光气化作用制备二异氰酸酯。

在本发明的方法中, 优选制备 1,8-二异氰酸根合-4-(异氰酸甲酯基)辛烷作为通式 (I) 的三异氰酸酯, 也称作三异氰酸根合壬烷 (TIN)。

在例如 EP-A 0 289 840 中提到适宜的脂肪族二胺的典型实例, 和在例如 EP-A 749 958 中提到适宜的脂肪族三胺的典型实例。这些二胺适合采用本发明的方法制备相应的二异氰酸酯或三异氰酸酯。

优选异佛尔酮二胺 (IPDA)、六亚甲基二胺 (HDA)、和双(对氨基环己基)甲烷。

适宜的芳香族二胺的典型实例是二氨基苯、二氨基甲苯、二氨基二甲基苯、二氨基萘、和二氨基二苯基甲烷的纯异构体或异构体混合物; 优选异构体比例为 80/20 和 65/35 的 2,4-/2,6-甲苯二胺混合物或纯的 2,4-甲苯二胺异构体。

优选使用 1,8-二氨基-4-(氨基)辛烷作为三胺, 也称作三氨基壬烷。

以气态形式将通式 (II) 的原料胺加到反应器中, 如果适宜, 在实施本发明的方法之前进行蒸发, 优选加热到 200°C—600°C, 特别优选 250°C—450°C, 如果适宜, 在用惰性气体例如 N₂、Ne、He、Ar, 或用惰性溶剂蒸气稀释后加到反应器中。在管式反应器中加入 200°C—600°C 超过化学计算量的光气。当采用脂肪族二胺时, 以氨基为基准计算, 优选

光气过量 25 mol%—250 mol%，当采用脂肪族三胺时，优选光气过量 50 mol%—350 mol%。当采用芳香族二胺时，以氨基为基准计算，优选光气过量 150 mol%—300 mol%。

下面采用实施例借助图 1 说明本发明。进料气流 A（二胺和/或三胺）通过入口 1 和中央喷射器 5 流入管式反应器 6 中。

中央喷射器 5 采用顶盖 2 和支架 4 固定在适宜的位置上，使其中心在管式反应器 6 的旋转轴上。一个或多个产生涡流的部件 7 位于中央喷射器内。

进料气流 B（光气）通过入口 8 流入管式反应器 6 的环形空间 3。

图 2A 和 2B 示出用作涡流发生器 7 的优选倾斜板。

图 3 示出用作涡流发生器 7 的优选螺旋状部件 8。

实施例

在每一种情况下，都以气体形式将原料 A 和 B 加到图 1 所示型式的管式反应器中（长度：2000 mm，外管内径：172 mm，内管内径：54 mm），加入气溶胶使内部气流的气体（原料 A）活化。

首先采用图 3 所示的螺旋状部件作为中央喷射器内产生涡流的部件，根据本发明进行实验；螺旋状部件的长度是 135 mm，其直径是 54 mm，扭度（twist）为 360°。

其次，为了对比，在中央喷射器内没有产生涡流的内部部件的情况下进行实验。

然后可以根据内部气流气溶胶的径向分布，用肉眼评定内部和外部气流在中央喷射器喷嘴下游的混合。当内部气流的气溶胶达到外管壁上时，就认为内外气流已经达到充分混合。此后就将从中央喷射器喷嘴到该点的管式反应器路径的轴线长度称作混合距离。

在作为对比例进行的实验中，混合距离是 1200 mm。在采用螺旋状部件作为产生涡流的内部部件进行本发明的实验中，混合距离仅为 500 mm。因此，在本发明的方法中混合距离仅为原来距离的 42%。

虽然前面为了说明的目的详细地叙述了本发明，但应当理解，所述的细节只是为了说明的目的，在不离开本发明的内容和范围的情况下，本领域的技术人员可以对本发明进行改动，但应当受到权利要求的限制。

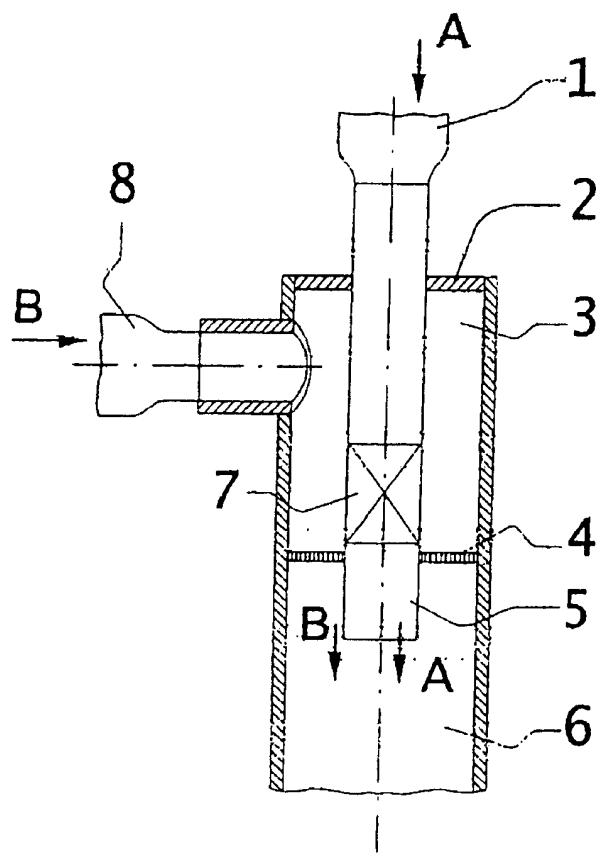


图 1

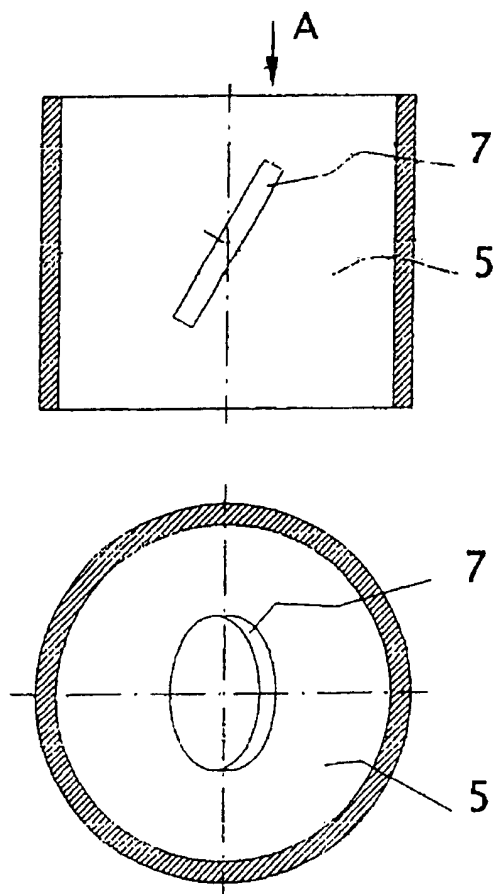


图 2

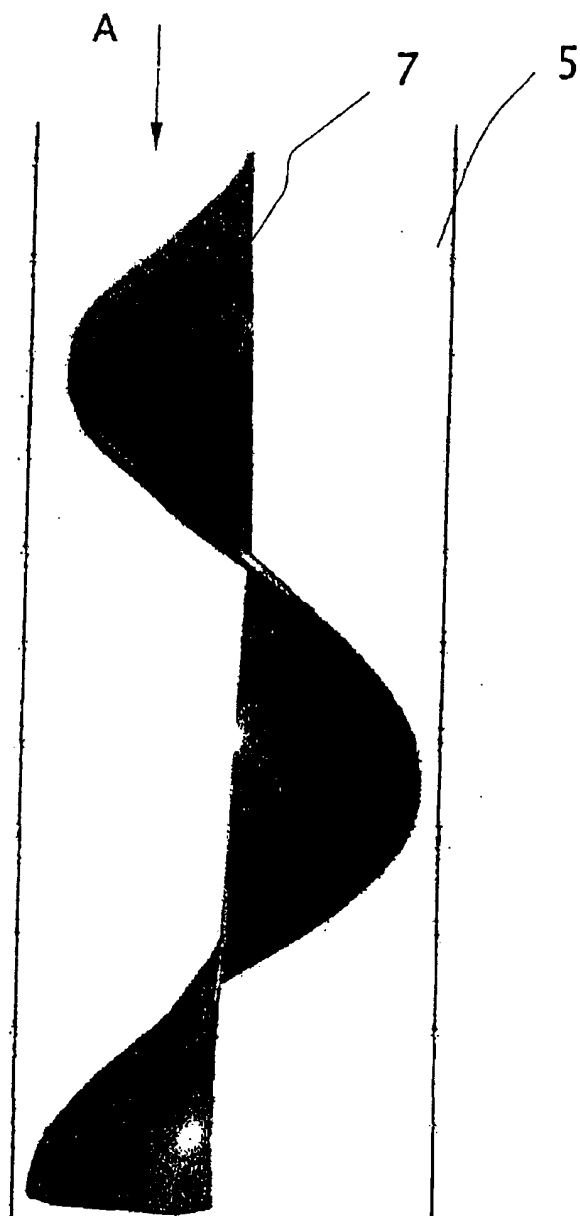


图 3