



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0114523  
(43) 공개일자 2015년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 263/20 (2006.01) C07C 265/14 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C07C 263/20 (2013.01)  
C07C 265/14 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-7023401  
(22) 출원일자(국제) 2014년02월05일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2015년08월27일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/052260  
(87) 국제공개번호 WO 2014/122180  
국제공개일자 2014년08월14일  
(30) 우선권주장  
13154596.4 2013년02월08일  
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인  
바이엘 머티리얼사이언스 아게  
독일 51368 레버쿠젠  
(72) 발명자  
스테펜스 프리트헬름  
독일 51373 레버쿠젠 에스펜베크 12  
마흐트 바스티안  
독일 51467 베어기쉬 글라트바흐 임 발트빈켈 108  
(74) 대리인  
최규팔

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 기체상에서 1차 아민의 포스겐화에 의해 제조된 이소시아네이트를 포스겐화 기체의 조생성물로부터 분리하는 방법

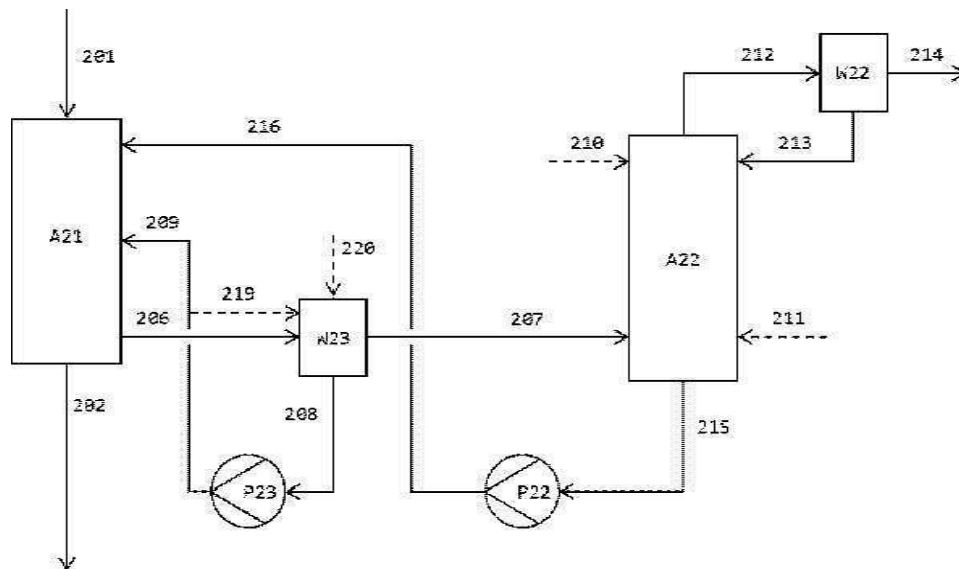
(57) 요약

본 발명은 기체상에서 과량의 포스겐과 1차 아민의 반응에 의해 제조된 이소시아네이트를 반응으로부터 얻어진 기체의 조생성물로부터 분리하는 방법에 관한 것으로서, 다음의 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

(i) 기체의 조생성물이 쿨링 액체(쿨링 액체)와 접촉하여 부분적으로 액화되는 단계;

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



- (ii) 단계 (i)에서 얻어진 기체상이 부분적으로 응축되는 단계;
  - (iii) 단계(ii)에서 얻어진 응축물을 단계 (i)의 쿨링 액체로 사용하는 단계;
  - (iv) 단계 (ii)에서 응축되지 않은 기체상의 부분이 적어도 부분적으로 액화되는 단계;
  - (v) 단계 (iv)에서 얻어진 액체상이 마찬가지로 단계(i)에서 쿨링 액체로 사용되는 단계; 및
  - (vi) 단계 (i)에서 얻어진 액체상이 이전에 쿨링 용액으로 사용되지 않고 순수 이소시아네이트로 워크업(work up)되는 단계.
-

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

기체상에서 과량의 포스겐과 1차 아민의 반응에 의해 제조된 이소시아네이트를 반응으로부터 얻어진 기체의 조생성물로부터 분리하는 방법으로서, 다음의 단계를 포함하는 방법:

(i) 적어도 이소시아네이트, 염화수소 및 미반응 포스겐을 포함하는 기체의 조생성물(201)이, 적어도 하나의 쿨링 액체와의 접촉에 의해, 적어도 쿨링 액체 및 이소시아네이트를 포함하는 액체상(202)과 적어도 염화수소 및 포스겐을 포함하는 기체상으로 전환되는 단계,

(ii) 단계 (i)에서 얻어진 기체상(206)이 부분적으로 응축되는 단계,

(iii) 단계 (ii)에서 얻어진 응축물(208)이 단계 (i)에서 쿨링 액체로 사용되는 단계,

(iv) 단계 (ii)에서 응축되지 않은 기체상(206)의 일부(207)가 적어도 부분적으로 액화되어 액체상(215)이 얻어지는 단계,

(v) 단계 (iv)에서 얻어진 액체상(215)가 마찬가지로 단계 (i)에서 쿨링 액체로 사용되는 단계, 및

(vi) 단계 (i)에서 얻어진 액체상(202)이 이전에 쿨링 액체로 사용되지 않고 순수 이소시아네이트로 워크업(work up)되는 단계.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 기체상 및 액체상이 공정 측면에서 동일한 방향으로 안내되는 응축기(W23)가 단계 (ii)에서 사용되는, 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (ii)에서 얻어진 기체상(206)의 미응축 부분(207)의 적어도 부분적인 액화가, 단계 (iv)에서 적어도 하나의 분리기 스테이지를 갖는 세척 컬럼(A22)에서 수행되고, 적어도 하나의 용매 스트림이 세척 용액으로서 세척 컬럼(A22)으로 공급되는, 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서 기체의 상부 스트림(212)이 세척 컬럼(A22)으로부터 제거되고 응축기(W22)에서 응축되며, 그렇게 얻어진 응축물(213)이 추가적인 세척 용액으로서 세척 컬럼(A22)으로 피드백되는, 방법.

#### 청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 정확히 하나의 용매 스트림이 세척 컬럼(A22)으로 공급되는, 방법.

#### 청구항 6

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 용매 스트림(210)이 분리기 스테이지 상의 세척 컬럼(A22)으로 공급되고, 여기서 복수의 분리기 스테이지가 가장 위쪽의 분리기 스테이지 위에 존재하며, 여기서 용매 스트림(210)은, 용매 스트림(210) 총 질량에 대해 분리된 이소시아네이트를 질량으로 0 ppm 내지 100 ppm의 양으로 포함하는, 방법.

#### 청구항 7

제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 용매 스트림(211)이 분리기 스테이지 아래의 세척 컬럼(A22)으로 공급되고, 여기서 복수의 분리기 스테이지가 가장 낮은 쪽의 분리기 스테이지 아래에 존재하며, 여기서 용매 스트림(211)은, 용매 스트림(211) 총 질량에 대해 분리된 이소시아네이트를 0 내지 20 질량%의 양으로 포함하는, 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 증기를 얻기 위해 단계 (ii)가 사용되는, 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (iii)의 쿨링 액체(208) 및 단계 (v)의 쿨링 액체(215)가, 단계 (i)에서 각각(209, 216)으로 분리되어 포스겐화 기체 조생성물(201)과 접촉하는, 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 쿨링 액체(216)가 쿨링 액체(209) 위에서 기체의 생성물 스트림(201)과 접촉하는, 방법.

#### 청구항 11

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (iii)의 쿨링 액체(208) 및 단계 (v)의 쿨링 액체(215)가 쿨링 액체 스트림으로서 함께 결합하고 단계 (i)의 기체의 생성물 스트림(201)과 접촉하는, 방법.

#### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

- (a) 단계 (ii)에서 얻어진 응축물(208)의 일부(219) 또는
- (b) 용매 스트림(220) 또는
- (c) 스트림 (a)(219) 및 스트림 (b)(220)이

단계 (i)에서 얻어진 기체상(206)과 함께 응축기(W23)로 이송되는, 방법.

#### 청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 기체의 조생성물(201)과 쿨링 액체의 접촉이 쿨링 액체를 기체의 조생성물(201)에 주입함으로써 수행되는, 방법.

#### 청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 1차 아민이 톨루일렌디아민의 이성질체, 디페닐메탄디아민의 이성질체, 1,6-헥사메틸렌디아민, 이소포론디아민의 이성질체 및 디아미노디사이클로헥실메탄의 이성질체로 이루어진 그룹에서 선택되는 적어도 하나인, 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

- [0001] 본 발명은 기체상에서 과량의 포스겐과 1차 아민의 반응에 의해 제조된 이소시아네이트를 반응으로부터 얻어진 기체의 조생성물로부터 분리하는 방법에 관한 것으로서, 다음의 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.
- [0002] (i) 기체의 조생성물이 쿨링 액체(쿨링 액체)와 접촉하여 부분적으로 액화되는 단계;
- [0003] (ii) 단계 (i)에서 얻어진 기체상이 부분적으로 응축되는 단계;
- [0004] (iii) 단계(ii)에서 얻어진 응축물을 단계 (i)의 쿨링 액체로 사용하는 단계;
- [0005] (iv) 단계 (ii)에서 응축되지 않은 기체상의 부분이 적어도 부분적으로 액화되는 단계;
- [0006] (v) 단계 (iv)에서 얻어진 액체상이 마찬가지로 단계(i)에서 쿨링 액체로 사용되는 단계; 및
- [0007] (vi) 단계 (i)에서 얻어진 액체상이 이전에 쿨링 용액으로 사용되지 않고 순수 이소시아네이트로 워크업(work up)되는 단계.

## 배경 기술

- [0008] 기체상에서의 이소시아네이트, 특히 디이소시아네이트는 선행 기술에서 비교적 오랫동안 개시되었고, 공업적으로, 특히 톨루일렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및 디이소시아나토-디사이클로헥실메탄의 제조에 사용되어 왔다. 적어도 이소시아네이트, 염화수소 및 미반응 포스겐(포스겐은 항상 과량으로 사용되었다)를 포함하고, 순수 형태의 바람직한 이소시아네이트를 얻기 위해 더 워크업(work up) 되어야 하는, 형성된 기체의 조생성물이 모든 공정에서 존재하였다.
- [0009] 그러한 공정은, 예를 들어, 유럽 등록특허공보 EP 0 289 840 B1에 기재되어 있다. 디이소시아네이트는, 500℃까지의 반응 온도에서 열적으로 안정하지 않은 관형 반응기에서 형성되었다. 따라서, 디이소시아네이트의 열분해 또는 다른 반응에 의한 원하지 않은 2차 생성물의 제조를 피하기 위해, 포스겐화 반응 후에 반응 가스들을 150℃ 이하의 온도까지 급속히 냉각시키는 것이 필요하다. 유럽 등록특허공보 P 0 289 840 B1 또는 EP 0 749 958 B1에서, 반응 챔버에서 연속적으로 배출되는 기체의 혼합물, 그 중에서도 디이소시아네이트, 포스겐 및 염화수소를 포함하는 혼합물은 비활성 용매, 예를 들어 디클로로벤젠을 통과한다. 이 공정의 단점은, 만약 유속이 너무 높으면 용매 및 그 안에 용해된 화합물이 동반되기 때문에, 가스 혼합물이 용매 저장조를 통과하는 유속이 비교적 낮은 속도로 선택되어야 한다는 것이다. 액체 화합물은 차후의 단계를 통해 기체와 분리되어야 한다. 다른 단점은, 낮은 유속 및 낮은 열전달 때문에, 냉각을 달성하기 위해 큰 용매 컨테이너가 사용되어야 하는 것이다.
- [0010] 반응 가스의 냉각 및/또는 진공 속에 가스를 배출하기 위해 열 교환기를 사용하는 공정도 알려져 있다(독일 공개특허공보 DE 101 58 160 A1). 열 교환기의 단점은, 낮은 열 전달 큰 교환 표면, 및 그로 인한 큰 열 교환기 때문에, 효과적인 냉각이 필요하다는 점이다. 또한, 예를 들어 분해, 중합 또는 침적과 같은 기체 혼합물의 2차 반응 때문에 비교적 차가운 열 교환기의 표면 상의 고체의 침착물이 발생할 수 있다.
- [0011] 유럽 등록특허공보 EP 1 761 483 B1에 따른 공정에서는, 반응 영역 및 반응의 말단이 영향을 받는 영역 사이의 감소된 흐름 횡단 영역(flow cross-section)을 제공함으로써 반응의 끝과 냉각 영역 사이의 체류시간을 감소시키는 것이 시도되었다.
- [0012] 특허출원 W02007/014936 A2인, (기체상에서의) 이소시아네이트를 제조하는 방법은 기체의 조생성물이 쿨링 액체의 주입에 의해 급격하게 냉각되는 쿨링 영역을 개시한다. 쿨링 영역에서, 주로 이소시아네이트, 포스겐 및 염화수소로 이루어진 반응 혼합물이 주입된 액체와 강하게 혼합된다. 혼합은 포스겐 및 염화수소가 주로 기체상에서 남아있는 동안, 200 내지 570℃에서 시작하는 반응 혼합물의 온도가 100 내지 200℃까지 냉각되고, 반응 혼합물에 포함된 이소시아네이트가 응축에 의해 전부 또는 부분적으로 주입된 액체 방울로 전환되는 방법으로 수행된다. 용매, 이소시아네이트 혼합물 및 용매/이소시아네이트 혼합물은 가능한 쿨링 액체로 언급된다. 반응 혼합물을 냉각시키고 선택적으로 용매 내에 형성된 디이소시아네이트를 용해시키는 쿨링 액체의 주입으로, 대부분 포스겐 및 염화수소를 성분으로 포함하는 액체상 및 기체상으로 분리하는 1차 분리가 수행되는 것으로 언급된다. 두 개의 상은 나중에 대응되는 워크업(work up)으로 공급된다. 이러한 방법의 단계를 최적화하는 가능한 방법은 논의되지 않는다.
- [0013] 국제공개특허공보 W0 2011/003532 A1도 반응 영역에서 하류의 쿨링 영역으로 연속적으로 흐르는 가스 혼합물로 쿨링 액체를 주입함으로써 기체의 반응 혼합물을 급격하게 냉각하는 방법을 개시한다.
- [0014] 쿨링 영역의 입구에 배치된 적어도 2개의 스프레이 노즐에 의한 쿨링 액체의 주입이 유럽 등록특허공보 EP 1 403 248 B1에 개시되어 있다. 여기에서 적합한 쿨링 액체는 유기 용매 또는 형성된 디이소시아네이트와 반응하지 않는 다른 유기 용매의 혼합물이다. 적합한 유기 용매 내에 형성된 디이소시아네이트의 용액 또한 사용될 수 있는데, 사용되는 용매의 양을 감소시킨다. 쿨링 영역의 직경은 반응 영역의 직경보다 크거나 또는 작을 수 있다. 반응 가스의 쿨링은 하나의 단계 또는 복수의 단계 내에서 일어날 수 있다.
- [0015] 이러한 시스템은 유럽 등록특허공보 EP 1 935 875 B1의 교시에 따라 최적화되고, 반응을 종료하기 위해 반응 혼합물은 반응 챔버로부터 냉각 스트레치를 통해 액체가 두 개의 영역으로 주입되는 곳으로 안내되는데, 쿨링 스트레치에서의 직접 냉각이 하나의 단계(즉, 오직 하나의 응축 혼합물만을 수확함) 또는 다른 것과는 동떨어진 둘 또는 그 이상의 냉각 영역에서 일어나도록 하기 위함이다. 적어도 두번째 영역에서, 냉각 액체는 제조된 이소시아네이트가 상당한 양으로 포함된 것이 사용된다(특허 청구항 1, 마지막 단락 참조). 그로 인해 제조된 디이소시아네이트가 통상적인 응축 혼합물로부터 얻어진다. 이 혼합물은 바람직하게는 냉각 스트레치 아래에 배치된 액체 수집 베셀 내에 수집된다. 이 응축 혼합물은 제조된 이소시아네이트와 분리하기 위해 배출되거나, 또는

바람직하게는 냉각이 일어난 후 부분적으로 냉각 스트레치의 하나 또는 그 이상의 냉각 영역으로 피드백될 수 있다. 기체-상 포스겐화로부터의 액체 조생성물을 사용하는 경우의 단점은 쿨러로의 출입 전에 기술된 냉각기의 오염의 발생이다. 이것의 원인은 포스겐화 반응으로부터 생성된 바람직하지 않은 이차 생성물 또는 폴리머 화합물일 수 있다. 수집 베셀 내의 응축 혼합물에 더하여, 적어도 염화수소, 포스겐, 선택적으로 용매 및 생성된 이소시아네이트를 포함하는 얻어진 가스 스트림 냉각 스트레치의 다운 스트림이 있다. 이러한 가스 스트림은 수집 베셀에서 제거되고, 그 이소시아네이트 성분으로부터 대부분 벗어나는 곳인 세척 컬럼으로 공급된다. 이러한 세척은 바람직하게는 용매와 반대 방향으로 일어난다. 그렇게 얻어진, 디이소시아네이트 및 대부분의 용매로 구성된 세척 페이즈는, 바람직한 구체예에서 냉각 스트레치의 1차 냉각 영역의 쿨링 액체로서 사용된다. 세척 컬럼으로부터 잔여 가스는 주로 포스겐, 염화수소 및 용매로 구성된다. 이러한 기체들은, 바람직한 구체예에서는 부분적인 응축에 의하여 상부에서 컬럼으로부터 배출되고, 용매 성분은 다른 냉각수 온도를 갖는 2개의 응축기를 경유하여 대부분 유지되고, 부분 응축으로서 컬럼으로 피드백된다. 그 후에 얻어진, 주로 포스겐, 염화수소 및 용매 잔여물로 구성된 잔여 가스는 그 후 예를 들어 유럽 등록특허공보 EP 1 849 767 B1에 기재된 바와 같이 그 자체로(*per se*) 알려진 방법으로 더 처리된다.

[0016] 다른 적합한 쿨링 액체 스트림의 용도는 마찬가지로 유럽 공개특허공보 EP 1 935 876 A1에서 언급된다. 그렇게 함으로써 쿨러 이후 응축물 수집 베셀에서 배출되는 기체들의 세척에서 세척 액체의 쿨링 액체로서의 사용에 대한 참조문헌이 또한 만들어진다.

[0017] 유럽 공개특허공보 EP 2 196 455 A1도 또한 쿨링 단계에서의 복수의 냉각 영역에 대해 언급한다. 쿨링 단계와 함께 복수의 반응기의 냉각 영역의 통합된 조합이 처음으로 언급된다.

[0018] 국제공개특허공보 WO 2010/063665 A1은 지금까지 알려진 쿨링 변수의 가능한 문제에 대해 언급하였다. 만약 쿨러 이후 수집 베셀로부터 쿨링 액체의 적어도 일부, 다시 말해서 액체 조생성물이 제거되었다면, 고체가 존재할 가능성이 있고, 그것은 쿨링 노즐을 막을 수 있다. 예를 들어 원심분리, 쿨링을 위해 제공된 액체 성분의 증류에 의한 제거, 또는 여과와 같은 다양한 기술이 개시된다. 제거된 문제를 위한 선택된 쿨링 스트림의 온도를 조절하기 위해, 스트림은 열 교환기에 의해 냉각되거나 가열될 수 있다. 이 명세서는 쿨링 매개의 다양한 근원을 개시한다 (p. 12, l. 6 내지 9, p. 13, 두번째 단락): 상 분리기 9로부터 분리된 부분-스트림 15은 쿨러 3(필수적으로 쿨러에서 액화된 이소시아네이트를 포함)의 다운 스트림, 신선한 용매 19, 상 분리기에서 얻어진 액체 상 13의 일부 및 2-상 생성물 스트림 7의 부분-스트림을 제공한다. 이 명세서는 상 분리기 8에서 얻어진 기체상 11로부터 쿨링 매개가 얻어지고, 쿨러 내에서 액화된 이소시아네이트의 재생이 완전히 수행되는 구체예를 개시하지 않는다.

[0019] 국제공개특허공보 WO 2010/115908 A2에서, 특정한 형태의 쿨러가 개시된다. 쿨링 단계의 다운스트림 또는 반응 가스의 차후의 반응을 막기 위해, 쿨링 노즐 및 이것들의 배열이 쿨링 영역 내의 벽이 거의 완벽히 젖게 되기 위하여 설계된다. 전체의 반응 혼합물이 그렇게 함으로써 포함된다. 선택적으로 입자 제거 후에, 포스겐화 반응에서 유래된 이소시아네이트 또는 조혼합물과 같이 쿨링 액체 용매로서 제안된다.

[0020] 유럽 공개특허공보 EP 2 463 273 A1 는 쿨링 영역에서 배출되는 액체 저부 생성물 내의 70 질량% 이상의 농도의 이소시아네이트의 농축을 위한 변형된 방법이 개시된다. 기체 형태로 쿨링 영역에서 배출되는 스트림은 세척 컬럼을 통과하지 않고 자켓-냉각 응축기를 직접 통과한다. 남아있는 가스 스트림은 포스겐 회복으로 직접 공급된다. 쿨링 영역에서 액체 저부 생성물 내의 높은 온도 및 높은 이소시아네이트 농도에도 불구하고, 남아있는 가스 스트림 내의 잔여 이소시아네이트 함량에 대한 어떠한 정보도 주어지지 않는다. 응축물 스트림은 쿨링 영역으로부터의 액체 저부 생성물의 배출에 의해 형성된 기체 스트림의 응축물과 함께 결합되고, 쿨링 액체로서 피드백된다.

[0021] 지금까지의 명세서가, 디아민의 기체상 포스겐화의 쿨러 영역에서, 주로 실제 쿨러 시스템의 최적화와 관련된다. 일부 예외를 제외하고, 쿨러와 관련된 지엽적인 시스템이 무시된다. 예외들은, 예를 들어, 전술한 바와 같이, 쿨러의 액체 수집 베셀로부터의 응축 혼합물 또는 응축 혼합물의 플래쉬 증발에 의해 형성된 증기 시스템의 응축물의 사용, 또는 쿨러 이후 응축물 수집 베셀에서 배출된 증기의 기체 세척의 세척 액체의 쿨링 액체로서의 사용이다. 쿨러의 액체 수집 베셀로부터의 응축 혼합물을 사용함으로써, 기체상 포스겐화에서 생성된 디이소시아네이트 및 응축물 내에 이미 포함된 용매에 의한 외부적으로 공급된 쿨링 액체를 대체함으로써 반응 가스의 냉각을 위해 필요한 용매의 양이 감소된다. 이와 같이, 쿨러 이후 응축물 수집 베셀에서 배출되는 증기의 가스 세척으로부터의 세척 액체의 일부를 사용함으로써 쿨링 액체의 총량이 감소될 수 있다. 과정 전반적으로 용매 순환의 감소로 이어지는 모든 절차는, 따라서, 성공적으로 사용되었을 때, 에너지 소비의 감소에 기여



하고, 선택적으로 장비면에서 비용의 감소에 기여할 수 있다.

[0022] 선행기술의 전형적인 공정은 첫번째 도면(도 1)의 예로 설명된다:

[0023] 바람직하지 않은 차후의 반응을 방지하기 위해, 초화학적양론적인(superstoichiometric) 양으로 사용된 이소시아네이트, 염화수소 및 포스겐으로 주로 구성된, 가스 조생성물(101)이 퀀칭 액체(105 및 116)의 주입에 의해 퀀처(A11)에서 빠르게 냉각된다. 액체 상태로 퀀처에서 배출되고 특히 이소시아네이트 및 퀀칭 액체를 포함하는 스트림(102)은 소량이 생성물 정제를 위해 통과되고, 다량이 퀀처 냉각기(W11)를 경유하여 퀀칭 액체로서 퀀처로 이송된다. 큰 용량의 순환 시스템 때문에, 적절하게 큰 사이즈의 펌프(P11)가 설치되어야 하고, 반응으로부터의 뜨거운 가스 스트림과의 반복되는 접촉에 의한 생성물의 열적 스트레스를 참작하여야 하는데, 그것은 수율의 감소 및 워크업(work up)의 측면에서 증가된 비용 지출로 이어진다. 반응 내에서 형성되거나 도입된 고체 및 높은 비등점 물질(high boiler) 또는 액체 퀀처 생성물이 퀀처 냉각기(W11) 및 퀀칭 노즐을 통과하는 퀀칭 영역은 오염을 야기할 수 있다.

[0024] 가스 형태로 퀀처에서 배출되고 특히 기화된 퀀칭 액체, 염화수소 및 포스겐을 특히 포함하는 물질 스트림(106)은 증기 스트림으로부터 가능한 완벽하게 이소시아네이트의 잔여 함량을 제거하기 위해 세척 컬럼(A12)로 이송된다. 공급되는 물질 스트림(106)의 함량이 높을 수록, 더 많은 세척 액체 스트림(용매)가 세척 컬럼의 상부에서 요구되고, 신뢰할 만한 유지를 위해 더 많은 수의 분리 단계가 요구된다. 세척 액체 스트림은 응축기(W12)의 응축물(113) 및 추가적인 용매(110)으로 구성되는데, 포스겐과 같은 낮은 비등점 물질을 포함할 수 있으나 이소시아네이트는 사실상 존재하지 않는다. 사실상 이소시아네이트가 없는 증기 스트림(114)은 특히 포스겐 및 염화수소를 포함한다. 액체 저부 런-오프(run-off)(115)는 특히 용매를 포함하고, 퀀칭 액체로서 퀀처에 유리하게 공급된다.

[0025] 반대되는 목적, 그중에서도, 한편으로는, 정제 및 재생되는(낮은 온도가 바람직하다) 증기 스트림에서 낮은 열적 생성물 스트레스 및 낮은 용매와 이소시아네이트 함량과, 한편으로는, 생성물 워크업(work up)(높은 온도가 바람직하다)에서의 낮은 카바믹산 클로라이드 형성 및 낮은 에너지 요구와의 균형을 잡는 반면에, 퀀칭 단계의 분출구에서 물질 스트림의 온도는 조절되어야 한다. 반응 영역으로부터의 주어진 가스 스트림과 함께, 퀀칭 영역의 출구에서의 물질 스트림의 온도는 퀀칭 액체 스트림의 양, 온도 및 성분에 의해 측정된다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0026] 선행 기술에 근거하여, 기체의 이소시아네이트 조생성물의 퀀칭의 보다 최적화되는 것에 대한 요구가 존재하였다. 특히, (a) 퀀처의 액체 조생성물 혼합물의 추가적인 워크업(work up)으로의 전환, (b) 가스 세척을 포함하는, 퀀처에서 얻어진 기체상(증기)의 처리 및 (c) 높은 유효성 및 간단하고 신뢰할만한 조작성을 가지면서 낮은 조작 및 장비 비용을 갖는 배경에 대한 퀀칭 단계의 공급의 공정 섹션이 더욱 최적화되어야 한다.

### 과제의 해결 수단

[0027] 이러한 요구를 감안하여, 본 발명은 기체상에서 과량의 포스겐과 1차 아민의 반응에 의해 제조된 이소시아네이트를 반응으로부터 얻어진 기체의 조생성물로부터 분리하는 방법을 제공하며, 상기 방법은 다음의 단계를 포함한다:

[0028] (i) 적어도 이소시아네이트, 염화수소 및 미반응 포스겐을 포함하는 기체의 조생성물(201)이, 적어도 하나의 퀀칭 액체와의 접촉에 의해, 바람직하게는 퀀칭 액체의 주입에 의해, 적어도 퀀칭 액체 및 이소시아네이트를 포함하는 액체상(202) 및 적어도 염화수소 및 포스겐(소위 기체의 조생성물의 "퀀칭")을 포함하는 적어도 하나의 기체상으로 전환되는 단계,

[0029] (ii) 단계 (i)에서 얻어진 기체상(206)이 부분적으로 응축되는 단계,

[0030] (iii) 단계 (ii)에서 얻어진 응축물(208)이 단계 (i)에서 퀀칭 액체로 사용되는 단계,

[0031] (iv) 단계 (ii)에서 응축되지 않은 기체상(206)의 일부(207)가 적어도 부분적으로 액화되어 액체상(215)이 얻어지는 단계,

[0032] (v) 단계 (iv)에서 얻어진 액체상(215)가 마찬가지로 단계 (i)에서 퀀칭 액체로 사용되는 단계, 및

[0033] (vi) 단계 (i)에서 얻어진 액체상(202)이 이전에 쿨링 액체로 사용되지 않고 순수 이소시아네이트로 워크업(work up)되는 단계.

### 도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 기체상에서 1차 아민의 포스겐화에 의해 제조된 이소시아네이트를 조생성물로부터 분리하는 종래의 방법을 나타낸 도면이다.

도 2는 기체상에서 1차 아민의 포스겐화에 의해 제조된 이소시아네이트를 조생성물로부터 분리하는 본 발명의 방법을 나타낸 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 본 발명의 명세서 내에서, 셀 수 있는 항목과 함께 연결된 "하나의"는 본명이 기재되었을 경우(즉, "정확히 하나" 같은 표현에 의해)에 수치적으로 이해되어야 한다. 만약, 예를 들어 "하나의 응축기"가 다음과 같이 언급되었다면, 단어 "하나의"는 분명히 규정되지 않은 것으로서 거의 해석되지 않고, 수치적으로 해석되지 않는다; 그에 따라, 이는 또한 둘 또는 그 이상의 응축기가 시리즈로 연결된 구체에도 포함한다.

[0036] 본 발명의 방법의 단계 (vi)에서 한정문구인 "이전에 쿨링 액체로 사용되지 않고"는 단계 (i)에서 액화된 이소시아네이트가 단계 (i)dptj 사용된 쿨링 액체의 성분이 아니고, 다시 말해서, 선행 기술과는 달리, 기체의 조생성물(201)의 "쿨링"으로 액화된 이소시아네이트가 부분적으로 재생되지 않는 것을 의미한다.

[0037] 본 발명에 따른 방법의 구체에는 다음에서 보다 구체적으로 기술된다. 그 반대의 경우가 본 기술분야의 통상의 기술자에게 명백하지 않는 한, 다른 구체에는 바람직하게는 또 다른 구체와 결합될 수 있다. 첫번째 숫자로서 "2"를 갖는 도면 부호는 두번째 도면(도 2)를 지칭하고, 본 발명에 따른 방법의 바람직한 형태를 개략적으로 보여주는 것이다.

[0038] 대응되는 이소시아네이트를 포함하는 기체의 조생성물(201)을 얻기 위한, **기체상에서의 과량의 포스겐과 1차 아민의 반응**은 원칙적으로 선행 기술에서 알려진 어떠한 기체상 포스겐화의 공정으로 수행될 수 있다. 기체상 포스겐화 공정의 적합한 예는 유럽 공개특허공보 EP 0 570 799 A1, EP 1 555 258 A1, EP 1 526 129 A1 및 독일 공개특허공보 DE 101 61 384 A1에 기재되어 있고, 특히 지방족 이소시아네이트에 대해서는 유럽 등록특허공보 EP 0 289 840 B1 및 EP 1 754 698 B1에 기재되어 있다.

[0039] 적합한 1차 아민은 특히 톨루일렌디아민(이하 TDA)의 이성질체, 디페닐메탄디아민(이하 MDA)의 이성질체, 1,6-헥사메틸렌디아민(이하 HDA), 이소포론디아민(이하 IPDA)의 이성질체 및 디아미노디사이클로헥실메탄(이하 H12-MDA)의 이성질체이다. TDA가 특히 바람직하고, 본 발명에 따른 방법에 대해서는 정확한 이성질체 성분은 중요하지 않다. 종래에 바람직하게 사용되는 TDA는 2,4- 및 2,6-TDA 이성질체의 총 질량에 대하여, 78 질량% 내지 82 질량%의 2,4-TDA 및 18 질량% 내지 22 질량%의 2,6-TDA를 포함한다. TDA의 총 질량에 대하여, 총 95.0 질량% 내지 100 질량%, 특히 바람직하게는 98.0 질량% 내지 100 질량%로 여겨진다.

[0040] 1차 아민은 포스겐과 반응한다. 연속식 및 배치식 공정 모두 가능하다. 연속식 공정의 포스겐화가 바람직하다. 바람직하게는, 반응은 200℃ 내지 600℃, 바람직하게는 300℃ 내지 500℃의 온도에서, 또한 150 mbar 내지 10 bar, 바람직하게는 1.0 bar 내지 3.0 bar의 절대압력에서 일어난다. 포스겐의 몰 초과는 바람직하게는 이론상 20% 내지 400%이다.

[0041] 본 발명에 따른 방법의 단계 (i), 쿨링 액체의 접촉에 의한, 바람직하게는 쿨링 액체의 주입에 의한 포스겐화의 기체의 조생성물(201)의 급속한 냉각 및 부분적 액화("쿨링")는, 선행기술로부터 알려진 어떠한 바람직한 기구(A21)에서도 발생할 수 있다. 적합한 형태는, 예를 들어, 유럽 공개특허공보 EP 1 403 248 A1, 특히 도면 및 단락 [0017] 내지 [0019]의 관련 설명을 참조하고, 또한 유럽 공개특허공보 EP 1 935 875 A1에서, 특히 단락 [0015] 내지 [0022] 및 [0033] 내지 [0045]를 참조하는데, 단계 (i)에서 액화된 스트림 202에서 유래된 이소시아네이트는 쿨링 액체의 구성요소가 아닌 것이 본 발명의 명세서 내에서 명확하다(본 발명의 단계 (vi) 참조).

[0042] 단계 (iii) 및 단계 (v)의 쿨링 액체에 대하여(보다 구체적으로는 아래를 참조), 유기용매의 새로운 스트림이 추가적으로 쿨링 액체로서 사용될 수 있다(도 2에 미도시됨). 바람직한 용매는, 예를 들어, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠, p-디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 대응되는 클로로톨루엔 또는 클로로자일렌, 클로로에틸벤젠, 모노클로로디페닐, α- 및 β-나프틸 클로라이드, 벤조산 에틸에스테르, 프탈산 디알킬에스테르, 디이소디에틸 프탈레이트, 톨루엔 및 자일렌과 같은 염화 방향족 탄화수소이다. 특히 바람직한 용매는 클로로벤젠 및 디클로로벤



젠의 이성질체이고,  $\alpha$ -디클로로벤젠이 특히 바람직하다. 이러한 새로운 유기 용매의 추가적인 스트림의 온도는 바람직하게는 40℃ 내지 150℃이다. 그러나 본 발명에 따라 쿨링 액체로서의 액체상 202의 부분적 재생마저도 배제된다(본 발명의 단계 (vi) 참조). 이것은 사용된 쿨링 액체가 매우 의미없는 양의 이소시아네이트(단계 (i)에서 액화되지 않은 작은 양의 이소시아네이트이고, 기체 스트림 206과 함께 쿨러 A21로부터 배출되는)를 포함하는 것을 의미한다.

[0043] 이와 같이, 적어도 쿨링 액체 및 이소시아네이트를 포함하는 액체상(202) 및 적어도 염화수소 및 포스겐을 포함하는 기체상(206)이 단계 (i)에서 얻어진다.

[0044] 본 발명의 방법의 단계 (ii), 단계 (i)에서 얻어진 기체상(206)의 부분적 응축은 선행기술로부터 알려진 어느 바람직한 응축기(W23)에서 수행될 수 있다. 응축기(W23)는, 예를 들어 다양한 냉각 매개를 사용 및/또는 복수의 공정 응축물 퀄리티를 얻기 위해 다단계 형태일 수 있고, 선택적으로 공정의 다른 지점에서 피드백될 수 있다. 응축기(W23)는 바람직하게는 트릭클링 액체(trickling liquid)를 이용한 간접 냉각기의 형태이다. 가능한 형태는, 예를 들어, 응축물의 일부가 동일한 응축기에 트릭클링 액체로서 피드백되는 트릭클-필름 응축기(trickle-film condenser)이다. 염화수소 및 포스겐을 포함하는 것뿐만 아니라, 기체상(206)은 일반적으로 잔여량의 이소시아네이트 및 쿨링 용액을 또한 포함하는데, 단계 (i)에서 그것들을 포스겐 및 염화수소로부터 분리하는 것은 완벽하게 일어나지 않기 때문이다. 단계 (ii)에서 사용되는 응축기에서, 기체상(206)에 남겨진 대부분의 쿨링 액체 및 이소시아네이트는 응축된다. 이것은 기체상(206)을 냉각시킴으로서 영향을 받는데, 바람직하게는 기체상(206)은 120℃ 내지 250℃의 온도에서부터, 바람직하게는 40℃ 내지 170℃까지의 온도를 갖는 응축기로 이송된다. 바람직하게는 단계 (ii)는 수증기, 바람직하게는 6 bar의 낮은 압력의 수증기를 얻기 위해 사용된다.

[0045] 얻어진 응축물(208)은 특히 (쿨링 액체로부터 유래된)용매를 포함하고, 따라서 쿨링 액체(209)로서의 재생을 위해 특히 적합하다. 그것은 증기 형태의 스트림에서 유래된 응축물이기 때문에, 고비점 물질의 비율 및 고체 함량의 리스크가 액체 조생성물 혼합물(202)에 비해 매우 낮다. 따라서 열 교환기(W23), 펌프(P23), 스트림용 쿨링 노즐(209) 및 연결된 관에서의 오염에 대한 경향은, 선행 기술에서 액체 조생성물 혼합물을 운송하는 비교되는 공장 부품에서의 오염에 대한 가능성있는 경향에 비해 상당히 낮다(펌프 P11, 열 교환기 W11, 스트림용 쿨링 노즐 105, 연결된 관).

[0046] 단계 (i)에서 얻어진 기체상(206)에 더하여,

[0047] (a) 단계 (ii)에서 얻어진 응축물(208)의 일부(219)

[0048] (b) 용매 스트림(220) 또는

[0049] (c) 스트림 (a)(219) 및 스트림 (b)(220)이

[0050] 또한 응축기(W23)로 이송될 수 있다. 증기(206)의 응축이 그에 따라 촉진되고, 열 전달기 표면이 균일하게 젖게 되고, 접촉이 방지되거나 또는 행구어지고, 및/또는 흡수 작용이 달성된다.

[0051] 바람직하게 응축기(W23)는, 높은 증기 속도 및 작은 장비 치수를 허용하기 위해, 공정의 측면에서 증기 및 액체상과 동일한 방향으로 작동된다. 그러나, 특히 하나 이상의 이론상의 분리기 스테이지를 달성하기 위해, 새로 생긴 증기 스트림(207)에서 이소시아네이트의 비율을 최소화하기 위해, 역방향으로 설정될 수도 있다.

[0052] 단계 (iv)에서 얻어진 응축물(208)은 응축기로부터 제거되고, 필요하다면 펌프(P23)에 의해 전달되고, 또한 단계 (iii)에서 쿨링 스테이지(단계 (i)에서 쿨링 액체(209)로 사용된다. 적합한 장비의 (액체의 런-오프가 없는 것이 보장된)구성에서, 펌프는 생략될 수 있다. 필요하다면, 스트림(208)은 쿨링 액체(209)로 사용되기 전에, 추가적인 냉각 매개에 의해 더욱 냉각될 수 있다. 쿨링 액체(209)는 30℃ 내지 170℃ 온도를 갖는 기체의 생성물 스트림(201)과 접촉하고, 바람직하게는 그 안으로 주입된다. 응축물(208)을 쿨링 액체로 사용하는 것은 선행 기술의 쿨링 액체(105)를 대체한다. 다시 말해서, 본 발명의 방법에서는 쿨링 영역(A21)에서 액화된 조생성물의 상당한 비율이 쿨링 액체로 사용될 필요가 없다. 따라서, 전술한 선행기술과 관련된 단점이 배제된다. 특히, 오염에 대한 잠재적인 경향이 있는 쿨러 냉각기(W11), 및 연결된 순환 펌프(P11)는 필요하지 않다. 쿨링 영역(A21)에서 액화된 조생성물 혼합물 또는 액체 조생성물 혼합물의 플래쉬 증발에 의해 형성된 (상당한 함량의 이소시아네이트를 갖는)증기의 응축물의 쿨러로의 재생과 함께 완전히 배출시킴으로써, 파이프라인 및 쿨링 영역 내에서 증착 증가가 형성되는 경향 및 생성물 분해 경향이 감소된다.

[0053] 본 발명의 방법의 단계 (iv), 단계 (ii)에서 응축되지 않은 기체상(206)의 일부(207)의 적어도 부분적인 액화는, 바람직하게는 적어도 하나의 분리기 스테이지, 세척 액체로서 세척 컬럼(A22)에 공급되는 적어도 하나

의 용매 스트림이 구비된 세척 컬럼(A22)에서 수행될 수 있다. 특히 바람직하게는 세척 컬럼(A22)의 기체 상부 스트림(212)이 응축기(W22)에서 응축되고, 그렇게 얻어진 응축물(213)이 추가적인 세척 액체로서 세척 컬럼(A22)에 공급된다. 단계 (iv)에 대해 적합한 세척 컬럼(A22)는, 예를 들어 Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7판, McGraw-Hill, 챕터 14, "기체 흡수 및 기체-액체 시스템 디자인"에 기재되어 있다. 단계 (iv)에서 바람직한 용매는, 예를 들어 클로로벤젠, o-디클로로벤젠, p-디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 대응되는 클로로톨루엔 또는 클로로자일렌, 클로로에틸벤젠, 모노클로로디페닐,  $\alpha$ - 및  $\beta$ -나프틸 클로라이드, 벤조산 에틸 에스테르, 프탈산 디알킬에스테르, 디이소디에틸 프탈레이트, 톨루엔 및 자일렌과 같은 염화 방향족 탄화수소이다. 특히 바람직한 용매는 클로로벤젠 및 디클로로벤젠의 이성질체이고, o-디클로로벤젠이 특히 더 바람직하다. 적어도 하나의 용매 스트림은 새로운 용매로 구성될 수 있다. 그러나, 공정에서 용매를 포함하는 재생된 스트림을 사용할 수도 있다.

[0054] 일 구체예에서, ((213)과는 다른) 정확히 하나의 용매 스트림이 세척 컬럼(A22)으로 공급된다.

[0055] 또 다른 구체예에서, 용매 스트림(210)이 분리기 스테이지 상의 세척 컬럼(A22)으로 공급되고, 여기서 복수의 분리기 스테이지가 가장 위쪽의 분리기 스테이지 위에 존재한다. 만약 새로운 용매 대신, 용매를 포함하는 재생된 스트림이 용매 스트림(210)으로 사용된다면, 생성물의 분해를 막기 위해 용매 스트림(210)의 총 질량에 대해 질량으로 100 ppm 이하의 질량으로 분리된 이소시아네이트를 포함하는 것이 보장되어야 한다.

[0056] 이러한 구체예와는 다르게 또는 이 구체예와 조합하여, 용매 스트림(211)이 분리기 스테이지 아래에서 세척 컬럼(A22)으로 공급될 수 있고, 여기서 복수의 분리기 스테이지가 가장 낮은 쪽의 분리기 스테이지 아래에 존재한다. 만약 새로운 용매 대신, 용매를 포함하는 재생된 스트림이 용매 스트림(211)으로 사용된다면, 최대 이소시아네이트 함량에 대한 요건이 스트림(210)에 대한 경우에 비해 덜 엄격하다.

[0057] 이소시아네이트가 거의 없는 세척 컬럼에서 기체 상태인 상부 생성물 스트림의 기체-액체 평형에 스트림(210)이 직접 기여하기 때문에, 스트림(210)에서 허용되는 이소시아네이트 함량은 스트림(211)에 비해 매우 낮다. 따라서 용매 시스템(211)은 용매 스트림(211)의 총 질량에 대해 20 질량%까지의 이소시아네이트를 포함할 수 있다.

[0058] 본 발명의 방법의 단계 (ii)에서 응축기의 사용은, 선행 기술과 달리, 세척 컬럼(A22)으로 공급되는 부피 스트림이 비교적 작고(즉, 단계 (ii)가 없이 오직 30% 내지 80%의 대응 가스 스트림), 상당히 적은 이소시아네이트(즉, 스트림 206의 총 질량에 대한 각각의 경우에서 바람직하게는 0 질량% 내지 5 질량%, 특히 바람직하게는 10 ppm 내지 0.5 질량%)를 포함하고, 보다 온도(즉 바람직하게는 40℃ 내지 170℃)가 낮다. 만약 응축기 W23에서의 응축 온도가 적합하게 선택된다면(즉, 60℃), 세척 컬럼으로 향하는 증기 스트림의 부피는 도 1(207이 106과 비교된다)에서 보여지는 선행기술에 비해 약 55% 감소되고, 존재하는 이소시아네이트의 함량 면에서 약 1000배가 감소된다.

[0059] 따라서, 본 발명에 따르면 단계 (iv)에서 작은 직경을 갖는 세척 컬럼 및 적은 수의 분리기 스테이지를 가지고 작동하는 것이 가능하다. 기체상에서 감소된 온도 및 세척 컬럼으로 이동하는 그와 연관된 낮은 함량의 쿨링 액체는 추가적으로 세척 컬럼의 응축기에서 낮은 전력을 필요로 한다. 위에서 언급된 보다 작은 장비 치수는 공정의 경제성을 증가시킨다. 보다 높은 응축 온도 레벨 때문에, 세척 컬럼의 응축기(W22)로부터 단계 (ii)의 응축기(W23)으로 대체된 냉각 용량은, 증기, 바람직하게는 6 bar의 낮은 압력의 증기를 얻는데 사용될 수 있다.

[0060] 선행기술과 비교하면, 세척 컬럼으로 공급된 증기 스트림(207)이 이미 이소시아네이트를 덜 포함하기 때문에, 세척 컬럼(A22)에서 세척 액체가 덜 사용된다. 선행기술에 따르면, 세척 액체의 전체가 세척 컬럼의 바닥을 경유하여 쿨링 영역으로 운반되고, 따라서 쿨링 영역의 바닥에서 제거된 액화 조생성물 혼합물의 용매 함량을 측정한다. 따라서 본 발명의 방법에서 적은 양의 세척 액체는 액체 조생성물 혼합물에서의 보다 낮은 용매 함량을 허용하고, 따라서 선행기술과 비교하여 단계 (vi)의 정제 작업(즉 기체 스트림의 이소시아네이트 함량의 감소)이 없이도, 단계 (vi)에서 워크업(work up)의 측면에서 경비를 상당히 낮춰준다. 본 발명의 방법에 따른 결과로서, 순환하는 용매의 양 및 요구되는 전기적인 양수용량(electrical pumping capacity)이 감소되고, 이는 에너지 절약으로 표현된다.

[0061] 액체상(215)에 더하여, 기체 스트림(214) 또한 단계 (iv)에서 형성된다. 이러한 기체 스트림은 주로 염화수소 기체, 화학양론적으로 과량의 포스겐, 예를 들어 질소 및 일산화탄소와 같은 다른 기체들, 및 적은 양의 용매로 구성된다. 바람직하게는 이러한 기체 생성물 스트림은 다른 워크업(work up)(working up)으로 공급되고, 그곳에서 일반적으로 용매, 과량의 포스겐 및 결과 염화수소 기체는 서로 분리된다. 용매 및 과량의 포스겐(서로 분리된)은 바람직하게는 경제성을 이유로 반응으로 다시 공급된다. 염화수소는 다양한 용도, 예를 들어 에틸렌에서

에틸렌 디클로라이드로의 옥시염소화 또는 염소를 이소시아네이트 공정으로 다시 공급하는 재생 공정으로 공급된다. 그러한 재생 공정은 염화수소의 촉매 산화, 예를 들어 디컨법(Deacon process)에 따르면 기체 염화수소의 전기분해, 및 염화수소(염산) 수용액의 전기분해를 포함한다.

[0062]

단계 (iv)에서 얻어진 액체상(215)는, 만약 필요하다면, 펌프(P22)에 의해 운반되고, 단계 (i)과 마찬가지로 **단계 (v)**에서 쿨링 액체(216)로 사용된다. 적합한 장비의 (액체의 런-오프가 없는 것이 보장된) 구성에서, 펌프는 생략될 수 있다. 필요하다면, 스트림(215)는 쿨링 액체(216)로 사용되기 전에, 추가적인 냉각 매개에 의해 더욱 냉각될 수 있다. 쿨링 액체(216)는 30℃ 내지 150℃ 온도를 갖는 기체의 생성물 스트림(201)과 접촉하고, 바람직하게는 그 안으로 주입된다. 따라서, 일 구체예에서, 단계 (iii)의 쿨링 액체 및 단계 (v)에서의 쿨링 액체가 단계 (i)에서 서로 분리되어(209, 216) 포스겐화 기체 조생성물(201)로 도입되고, 바람직하게는 주입된다. 바람직하게는, 그에 따라 쿨링 액체(216)는 단계 (iii)에서 유래된 쿨링 액체 상에서 기체 조생성물 스트림(201)로 도입되고, 바람직하게는 그 안으로 주입된다. 이는 본 발명의 방법에서 증기(206)에 포함된 많은 부분의 이소시아네이트가 이미 응축기(W23)에서 분리되었고, 전술한 바와 같이 쿨링 액체(216)로 사용되는 단계 (iv)에서 얻어진 액체상(215)의 이소시아네이트 함량이 떨어지기 때문이다. 쿨링 액체, 특히 쿨링 영역의 가장 높은 부위의 높은 온도에서의 쿨링 액체 내의 이소시아네이트가 원하지 않은 이차 생성물 제조의 증가로 이어지기 때문에, 기체 스트림, 상류의 스트림(209)에 비례하여 스트림(216)을 쿨링 영역으로 각각 공급하는 것이 유리하다. 선행 기술(도 1)과 비교하면, (116)과 비교하여 본 발명의 방법에서 (216)의 감소된 이소시아네이트 함량은, 이차 생성물의 제조를 낮추는 이점이 있다. 그러나, 원칙적으로(도 2에 미도시됨) 스트림 (208) 및 (215)를 결합하고, 그것들을 함께 쿨링 액체 스트림으로써 기체 조생성물 스트림(201)과 접촉시키는 것, 바람직하게는 그 안에 주입하는 것도 가능하다. 이는 응축물 스트림(208)을 세척 컬럼(A22)의 바닥으로 이동시키는 것에 영향을 받고, 그곳에는 액체상(215)이 존재한다. 그 후 결합된 쿨링 액체 스트림은 세척 컬럼에서 제거되고 단계 (i)에서 사용된다. 펌프(P23)은 이 구체예에서 생략될 수 있다.

[0063]

본 발명의 방법의 **단계 (vi)**, 단계 (i)에서 얻어진 액체상(202)의 워크업은 선행기술에서 알려진 어느 공정에 의해서도 수행될 수 있다. 스트림(202)의 쿨링 영역(A21)으로의 부분적인 재생은 본 발명의 방법에서는 필요하지 않다; 따라서 잠재적으로 오염에 민감한 순환 펌프(P11) 및 쿨링 냉각기(W11)가 생략될 수 있다. 생성물이 쿨처를 오직 한번만 통과하기 때문에, 보다 짧은 시간동안 열적 스트레스를 받고, 이차 생성물의 제조를 감소시킨다. 도 1의 쿨처 바닥이 동시에 순환 펌프(P11)을 위한 펌프 리시버 역할을 하기 때문에, 순환 펌프가 없거나 매우 작은 생성물 배출 펌프를 갖는 도 2에 따른 방법에서 쿨처 바닥의 지연(hold-up)이 보다 작아질 수 있고, 그것은 쿨처 바닥 생성물(202)의 체류시간 및 그에 따른 이차 생성물의 제조를 더욱 감소시킨다. 액체 조생성물 혼합물 스트림(202)는 주로 이소시아네이트, (쿨링 액체에서 유래된)용매 및 작은 양의 미반응 포스겐을 포함한다. 이러한 액체 조생성물 혼합물 스트림은 그 후 일반적으로 복수의 스테이지를 갖는, 증류에 의해 워크업(work up)으로 공급되는데, 용해된 포스겐 및 용매는 분리된다. 조(crude) 이소시아네이트의 증류에 의한 워크업(work up)은 일반적으로 공지의 방법에 의해 수행될 수 있다. 예들은 유럽 공개특허공보 EP-A-1 413 571, 미국 공개특허공보 US 2003/0230476 A1(TDI) 및 유럽 등록특허공보 EP 0289 840 B1(HDI, IDPI 및 H12-MDI)에 개시되어 있다.

[0064]

본 발명에 따른 방법은 또한 선행기술에 비해 다음과 같은 유리한 점을 갖는다:

[0065]

선행기술(도 1)과 달리, 본 발명에 따른 방법(도 2)에서는 추가적인 자유도가 얻어진다: 전술한 바와 같이 선행 기술의 방법에서는 쿨링 영역의 출구에서 균형을 잡기 위해 물질 스트림의 온도를 선택하는 경우, 한편으로는, 정제 및 재생(낮은 온도가 바람직하다)되는 증기 스트림에서 낮은 열 생성물 스트레스와 낮은 용매 및 이소시아네이트 함량과, 한편으로는 생성물의 워크업(work up)(높은 온도가 바람직하다)에서 낮은 카바믹산 클로라이드 형성 및 낮은 에너지 요구와의 균형을 잡는 것이 필요하다. 본 발명에 따른 방법에서, 한편으로는, 쿨처 바닥 온도 및 세척 컬럼 입구 온도가 서로 독립적으로 선택될 수 있다. 그것이 쿨링 노즐을 통해 오직 한번 통과하고, 증기 스트림 내에서의 보다 높은 용매 및 이소시아네이트 함량이, 더욱 많고, 더욱 복잡한 세척 컬럼으로 이어지지 않기 때문에, 카바믹산 클로라이드 형성은 따라서 감소되고 생성물(증류 컬럼 공급의 예열)의 워크업(work up)에서 에너지가 절약되며, 그와 동시에 생성물 상의 열적 스트레스가 시간의 측면에서 감소된다.

[0066]

동일한 쿨처 바닥 온도에서, 도 2에 따른 응축기(W22)의 감소된 응축 용량은 "오직" 새로운 응축기(W23)로 "대체된다"; 그러나, (W23)에서 공정 측면에서 온도가 더욱 높기 때문에, 장비는 보다 작게 구성될 수 있고, 또한 공정 스트림의 열- 통합 연결을 위해 보다 좋게 사용될 수 있다. 더욱 높은 공정 측면의 온도 레벨 때문에, 냉각 용량도 부분적으로 저압 증기 생성을 위해 사용될 수 있다. 쿨처 냉각기에 대해서도 동일하다: 생략된 쿨처 냉각기(W11)의 냉각 용량은 "오직" 새로운 응축기(W23)으로 "대체되지만", 그러나 공정 측면의 응축 및 (W23)에

서의 보다 높은 온도 변화에 따른 보다 높은 열 교환 때문에, 장비는 마찬가지로 더 작게 제조되고, 공정 스트림의 열-통합 연결을 위해 보다 좋게 사용될 수 있다.

[0067] 도 1에 따른 방법에서, 세척 액체(110)의 양은 쿼터 바닥(102) 내의 액체 조생성물 혼합물의 용매 함량으로 측정한다. 보다 낮은 용매 함량은 생성물의 워크업(work up)에 요구되는 비용을 감소시키고, 따라서 에너지 및 장비의 측면에서 유리하다. 그러나, 세척 컬럼(A12)에서 이소시아네이트를 충분히 세척하기 위해 요구되는 용매의 양은 액체 생성물 혼합물(103)에서의 용매 함량의 바람직한 감소를 아래쪽으로 제한한다. 이러한 제한은 액체 생성물 혼합물(103) 내의 낮은 용매 함량에서 특히 효과를 발휘한다.

[0068] 도 2에 따른 본 발명의 방법에서는, 세척 컬럼을 향한 입구에서의 이소시아네이트 함량이 이미 상당히 낮고, 따라서 선행 기술(도 1)에 비하여 이소시아네이트를 유지하기 위해 사용되는 세척 액체가 덜 필요하기 때문에, 액체 조생성물 혼합물 내에서 용매의 함량을 훨씬 낮추는 것이 가능하다.

[0069] 선행기술(도 1)에 따라 쿼터 바닥 온도 상수를 유지하기 위해서, 쿼터 바닥으로부터 쿼터로 피드백되는 액체 조생성물 혼합물의 입구 온도가 능동적으로 제어된다. 특히 반응 영역에서 로드 변경(load changes)되는 경우, 쿼터 바닥 온도에서의 원하지 않은 변화가 일어난다. 도 2의 본 발명에 따른 방법에서, 쿼터 바닥 온도가 기체-액체 평형에 따라 증가함에 따라, 쿼터에서 제거된 증기 형태의 증기 스트림도 증가한다. 따라서, (W23)에서의 응축 온도가 변경되지 않을 때, 액체 형태로 배출된 응축물의 양이 자동적으로 증가하고, 그 응축물은 쿼터 액체로서 피드백되고, 능동적인 제어 없이 쿼터 바닥 온도의 증가에 대응한다. 따라서, 본 발명에 따른 방법은 유리하고, (열역학에 따른)자가 조절의 역학적인 작업방식을 나타낸다.

#### [0070] 실시예

[0071] 도 1(비교 - 실시예 1) 및 도 2(본 발명에 따른 - 실시예 2)에 따른 방법을 공정 시뮬레이션을 통해 재현하였다. 반응 영역(도면에는 도시되지 않음)의 입구인 (A11) 또는 (A21)의 상류와, 기체 조생성물 스트림(101) 또는 (201)인 출구 스트림의 모든 경우에서, 다음의 요소들을 주성분(부차적인 양의 이차 생성물은 무시하였다)으로 갖는 기체의 시작 물질 혼합물이 사용되었다:

포스젠	76 질량%
TDA 이성질체	24 질량%
온도	400 °C
압력	1400 mbar (abs)

[0072] 실시예 2에서 세척 컬럼(207)으로 향하는 증기 스트림의 부피는 실시예 1(106)의 것에 비해 55% 작았고, 실시예 2(A22)에서의 세척 컬럼은 실시예 1(A12)의 것에 비해 30% 작은 직경으로 설정되었다.

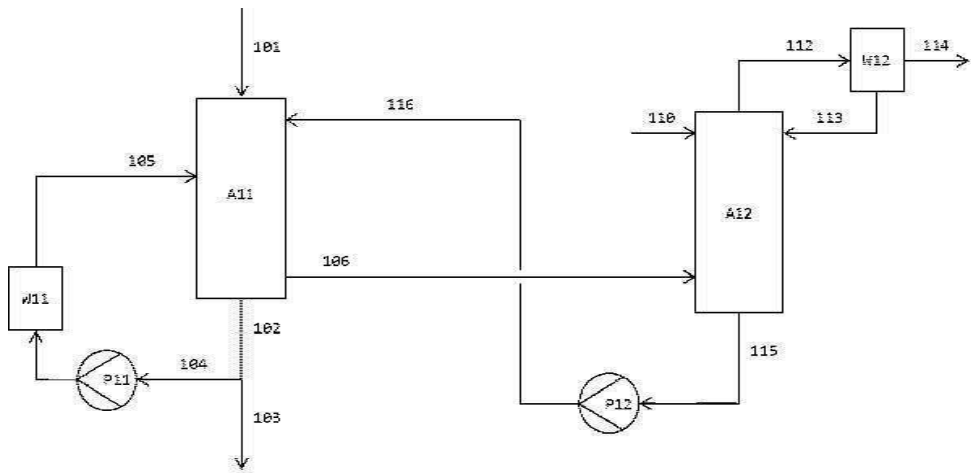
[0074] 세척 컬럼(A22)으로 향하는 증기 스트림(207)은, 세척 컬럼(A12)의 증기 스트림(106)에 비해 약 1000배 작은 양의 이소시아네이트를 포함하였다. 따라서 세척 컬럼(A22)의 공정에서 필요한 세척 액체의 양, 및 그에 따른 조생성물 혼합물(202) 내에서의 용매 농도는, 실시예 1에 비해 상당히 감소하였고, (114)와 비교하였을 때 포스젠/염화수소 혼합물(214) 내의 워크업(work up)되는 이소시아네이트의 함량은 증가하지 않았다.

[0075] 도 2에 따른 본 발명의 실시예에서, 문제되는 공정 섹션에서 필요한 열 교환기 표면(W23 및 W22의 영역의 합; 장비 비용의 기준)은 실시예 1(도 1, W11 및 W12의 영역의 합)과 비교하여 40%가 감소하였다: 두 경우에서 요구되는 냉각 용량은 비슷하였음에도 불구하고, W23에서 고정 측면에서 발생한 응축 공정은 열전달 계수가 W11에서 보다 컸음을 의미하고, 액체 스트림은 공정의 측면에서 존재한다. 냉각수의 측면에서, 문제가 되는 모든 열 교환기에서 액체 냉각수를 사용하였다.

[0076] 본 발명(도 2)에 따른 실시예에서, P23의 요구되는 펌프 용량은 실시예 1(도 1)에 따른 대응되는 펌프 P11의 오직 15%에 불과하였고, 이는 그 중에서도 투자 및 운영 비용의 측면에서 유리하다.

도면

도면1



도면2

