



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2007117488/04, 11.05.2007**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.05.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
13.05.2006 DE 102006022448.5(43) Дата публикации заявки: **20.11.2008** Бюл. № 32(45) Опубликовано: **27.03.2012** Бюл. № 9(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **EP 1371636 A1, 17.12.2003. WO 99/54289
A1, 28.10.1999. DE 19942299 A1, 08.03.2001.
ST 1202934, 28.09.1967.**

Адрес для переписки:

**105064, Москва, а/я 88, "Патентные
поверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры"**

(72) Автор(ы):

**КЕГГЕНХОФФ Бертольд (DE),
ЛОКУМ Хайнрих (DE),
БЕМ Маттиас (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

БАЙЕР МАТИРИАЛЬСАЙЕНС АГ (DE)**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОЦИАНАТОВ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения ди- и полиизоцианатов дифенилметанового ряда. Согласно предлагаемому способу на стадии а) получают раствор амина, выбранного из группы, включающей ди- и полиамины дифенилметанового ряда, в растворителе, и в том же растворителе получают раствор фосгена. На стадии б) раствор амина в растворителе и раствор фосгена в растворителе смешивают друг с другом, и амин подвергают взаимодействию с фосгеном с образованием соответствующего изоцианата, при этом получают реакционный раствор, содержащий изоцианат. На стадии с) из реакционного раствора, содержащего изоцианат, отделяют хлористый водород и избыточный фосген, при этом получают сырой раствор изоцианата. На стадии d) сырой раствор изоцианата разделяют с помощью дистилляции, при этом на стадии дистилляции получают поток, содержащий

изоцианат, и поток, содержащий растворитель и остаточное количество фосгена, имеющий содержание диизоцианатов <100 частей на млн и остаточное количество фосгена 100-1000 частей на млн в расчете на массу потока, содержащего растворитель и остаточное количество фосгена; причем на стадии очистки растворителя полученный на стадии дистилляции поток, содержащий растворитель и остаточное количество фосгена, очищают с помощью дистилляции в отпарной колонне с получением освобожденного от фосгена потока, содержащего растворитель и имеющего содержание диизоцианатов <100 частей на млн и содержание фосгена <100 частей на млн в расчете на массу освобожденного от фосгена потока, содержащего растворитель. На стадии е) полученный на стадии d) освобожденный от фосгена поток, содержащий растворитель, по меньшей мере, частично отводят от стадии очистки растворителя на стадию а) и там

используют, по меньшей мере, для получения раствора амина в растворителе. Способ позволяет уменьшить образование побочных продуктов, а также улучшить выход и качество

получаемых ди- и полиизоцианатов дифенилметанового ряда за счет использования в рециркуляции более чистого растворителя. 3 з. п. ф-лы, 3 ил., 3 пр.

RU 2 4 4 6 1 5 1 C 2

RU 2 4 4 6 1 5 1 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 263/10 (2006.01)
C07C 265/14 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2007117488/04, 11.05.2007**

(24) Effective date for property rights:
11.05.2007

Priority:

(30) Priority:
13.05.2006 DE 102006022448.5

(43) Application published: **20.11.2008 Bull. 32**

(45) Date of publication: **27.03.2012 Bull. 9**

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**KEGGENKhOFF Bertkhol'd (DE),
LOKUM Khajnrikh (DE),
BEM Mattias (DE)**

(73) Proprietor(s):

BAJER MATIRIAL'SAJENS AG (DE)

(54) METHOD OF PRODUCING ISOCYANATES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing di- and polyisocyanates of the diphenylmethane family. According to the disclosed method, at step a) an amine solution is obtained, said amine being selected from a group comprising di- and polyamines of the diphenylmethane family, in a solvent and a phosgene solution is obtained in the same solvent. At step b) the amine solution in the solvent and the phosgene solution in the solvent are mixed with each other and the amine reacts with phosgene to form the corresponding isocyanate, where a reaction solution containing isocyanate is obtained. At step c) hydrogen chloride and excess phosgene are extracted from the reaction solution containing isocyanate to obtain a crude isocyanate solution. At step d) the crude isocyanate solution is separated via distillation, where the distillation step enables to obtain a stream containing isocyanate and a stream containing solvent and a residual amount of phosgene, having diisocyanate content less

than 100 ppm and the residual amount of phosgene is equal to 100-1000 ppm in terms of the weight of the stream containing solvent and residual amount of phosgene; at the step for purifying the solvent obtained at the distillation, the stream containing solvent and the residual amount of phosgene is purified by distillation in a stripping column to obtain a phosgene-free stream containing solvent and having isocyanate content less than 100 ppm and phosgene content less than 100 ppm in terms of the weight of the phosgene-free stream containing solvent. At step e) the phosgene-free stream obtained at step d) containing solvent is at least partially tapped from the solvent purification step to step a) where it is used at least to obtain an amine solution in a solvent.

EFFECT: method reduces formation of by-products and also increases output and the quality of the obtained di- and polyisocyanates of the diphenylmethane family owing to recycling of a cleaner solvent.

4 cl, 3 dwg, 3 ex

Получение изоцианатов взаимодействием первичных аминов с фосгеном известно на протяжении многих лет из уровня техники, при этом, как правило, в реакцию вводится раствор амина в соответствующем растворителе с раствором фосгена в том же растворителе. Способы получения органических изоцианатов из первичных аминов и фосгена описаны в литературе, например, в Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. Vol. A 19, p.390 ff, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991 и в G. Oertel (Ed.) Polyurethane Handbook, 2nd Edition, Hanser Verlag, München, 1993, p.60 ff, а также в G. Wegener et al. Applied Catalysis A: General 22 (2001), p.303-335, Elsevier Science B.V.

Немецкая заявка на патент DE-A-19942299 описывает способ получения моно- и олигоцианатов с помощью фосгенирования соответствующих аминов, при этом предварительно смешивают каталитическое количество моноизоцианата в инертном растворителе с фосгеном, добавляют амин, обычно растворенный в растворителе, и полученную реакционную смесь подвергают взаимодействию с фосгеном. Способ, прежде всего, из-за добавления дополнительного количества моноизоцианата, который позднее должен быть снова отделен, сравнительно сложен. Сведения для требуемой чистоты растворителя получить невозможно.

Европейская заявка на патент EP-A-1073628 описывает способ получения смесей дифенилметан-диизоцианатов и полифенил-полиметилен-полиизоцианатов (так называемых полимеров MDI) с помощью двухстадийного взаимодействия смеси соответствующего амина с фосгеном в присутствии растворителя, с соблюдением выбранного соотношения фосгена и хлористого водорода на второй стадии процесса. После двухстадийного взаимодействия амина с фосгеном в выбранном растворителе избыточный фосген, хлористый водород и растворитель отделяют от продукта реакции (MDI) с помощью дистилляции. При этом европейская заявка на патент EP-A-1073628 указывает на то, что для хорошего качества продукта предпочтительно, чтобы остаточное содержание фосгена в реакционном растворе после удаления фосгена составляло <10 частей на млн. Сведения для требуемой чистоты циркулирующего растворителя также получить невозможно.

Хотя в литературе известного уровня техники в большинстве случаев это не приводится специально, вообще известно, что отогнанный растворитель может быть введен в циркуляцию (контур) для получения раствора амина и раствора фосгена.

И вот было обнаружено, что чистота направленного в циркуляцию растворителя, который используют для получения раствора амина, вводимого на фосгенирование, имеет решающее значение для образования побочных продуктов в сыром изоцианате. Даже содержание только 100 частей на млн фосгена или 100 частей на млн диизоцианата, в расчете на массу растворителя, приводит к заметному образованию побочных продуктов в сыром изоцианате. В то время как в случае перегнанных изоцианатов, т.е. в случае изоцианатов, полученных в виде отгона из верхней части колонны, это приводит к снижению выхода, в случае изоцианатов, полученных в виде кубового остатка, например таких, как ди- и полиизоцианаты дифенилметанового ряда, имеет место тем самым нежелательное влияние на качество продукта и ход реакции.

Кроме того, было обнаружено, что растворитель, возвращенный обратно при переработке и разделении сырого раствора изоцианата, содержит несколько сотен частей на млн свободного фосгена, в расчете на массу растворителя. Это имеет место даже в том случае, когда сначала сырой раствор изоцианата освобождают от фосгена настолько, что больше не обнаруживается свободного фосгена. По-видимому, фосген

также образуется или отщепляется при переработке из побочных продуктов.

Таким образом, ставится задача разработать способ получения изоцианатов с использованием рециркуляции растворителя, в котором образование побочных продуктов и тем самым потери в выходе и отрицательное влияние на качество полученного изоцианата минимизированы.

Объектом изобретения, таким образом, является способ получения, в котором а) получают раствор амина в растворителе и раствор фосгена в том же самом растворителе, и

б) раствор амина в растворителе и раствор фосгена в растворителе смешивают друг с другом, и амин подвергают взаимодействию с фосгеном с образованием соответствующего изоцианата, при этом получают реакционный раствор, содержащий изоцианат, и

в) из реакционного раствора, содержащего изоцианат, отделяют хлористый водород и избыточный фосген, при этом получают сырой раствор изоцианата, и

г) сырой раствор изоцианата разделяют с помощью дистилляции, при этом получают поток, содержащий изоцианат, и поток, содержащий растворитель, и

д) поток, содержащий растворитель, по меньшей мере, частично отводят на стадию

а) и там используют, по меньшей мере, для получения раствора амина в растворителе, при этом поток, содержащий растворитель, отведенный на стадию д), очищают с

помощью дистилляции таким образом, что поток, содержащий растворитель, имеет содержание диизоцианатов <100 частей на млн, предпочтительно <50 частей на млн, особенно предпочтительно <20 частей на млн и содержание фосгена <100 частей на млн, предпочтительно <50 частей на млн, особенно предпочтительно <20 частей на млн соответственно, в расчете на массу потока, содержащего растворитель.

В качестве органических аминов принципиально пригодными являются все первичные амины с несколькими первичными аминогруппами, которые могут реагировать с фосгеном с образованием одного или нескольких изоцианатов с несколькими изоцианатными группами. Амины содержат, по меньшей мере, две или, при необходимости, три и более аминогрупп. Так, в качестве органических первичных аминов рассматриваются алифатические, циклоалифатические, смешанные алифатические и ароматические, ароматические ди- и/или полиамины, такие как 1,4-диаминобутан, 1,6-диаминогексан, 1,8-диаминооктан, 1-амино-3,3,5-триметил-5-аминоциклогексан, лизин-этиловый эфир, лизин-аминоэтиловый эфир, 1,6,11-триаминоундекан или 1,5-нафтилендиамин, 1,4-диаминобензол, п-ксилилендиамин, исчерпывающе гидрированный 2,4- и/или 2,6-диаминотолуол, 2,2'-, 2,4'- и/или 4,4'-диаминодициклогексилметан, 2,4-, 2,6-диаминотолуол или их смеси, 4,4'-, 2,4'- или 2,2'-дифенилметан-диамин или их смеси, также как и более высокомолекулярные изомерные, олигомерные или полимерные производные названных аминов и полиаминов. Другие возможные амины известны из уровня техники.

Предпочтительными аминами для заявляемого способа являются ди- и полиамины дифенилметанового ряда (MDA, мономерные, олигомерные и полимерные амины), технологические смеси 2,4- и 4,6-диаминотолуола (TDA, толуилендиамины) в массовом соотношении 80:20, изофорондиамин и гексаметилендиамин. При фосгенировании получают соответствующие изоцианаты: диизоцианатодифенилметан (MDI, мономерные, олигомерные и полимерные изоцианаты), толуилендиизоцианат (TDI), гексаметилендиизоцианат (HDI) и изофорондиизоцианат (IPDI). Заявляемый способ особенно предпочтительно используют для получения ди- и полиизоцианатов дифенилметанового ряда (MDI).

Растворителями, подходящими для использования в заявляемом способе, являются, например, хлорированные ароматические углеводороды, например такие, как хлорбензол, о-дихлорбензол, п-дихлорбензол, трихлорбензолы, соответствующие хлортолуолы или хлорксилолы, хлорэтилбензол, моноклордифенил, α - или β -нафтилхлорид, этиловый эфир бензойной кислоты, диалкиловые эфиры фталевой кислоты, диизодиэтилфталат, толуол или ксилолы, а также метиленхлорид, перхлорэтилен, трихлорфторметан и/или бутилацетат. Смеси указанных в виде примеров растворителей могут также быть использованы. Другими примерами подходящих растворителей являются растворители известного уровня техники.

Предпочтительно в качестве растворителей используют хлорбензол, дихлорбензол и толуол.

В предпочтительной форме исполнения способа поток, содержащий растворитель, полученный на стадии d) и отведенный, по меньшей мере, частично на стадию e), на специальной стадии дистилляции освобождают от остаточных количеств фосгена. Особенно предпочтительно при указанном отделении дистилляцией остаточных количеств фосгена, полностью или частично, используют заметную теплоту возвращенного потока растворителя в качестве источника энергии для указанной стадии отделения. Это происходит, например, за счет того, что приток в дистилляционную колонну нагревают через теплообменник куба колонны. Подходящий вариант указанной формы исполнения заявляемого способа изображен на Фиг. 3. Так как обычно отделяемый дистилляцией растворитель отгоняют при температуре $>100^{\circ}\text{C}$, которая для получения раствора амина в растворителе при оптимальных условиях фосгенирования в сравнении должна быть $<50^{\circ}\text{C}$, то, таким образом, отделение остаточных количеств фосгена может быть объединено одновременно с охлаждением растворителя.

Поток, содержащий изоцианат, предпочтительно содержит, по меньшей мере, 95 мас.% изоцианата, в расчете на массу потока, содержащего изоцианат. Поток, содержащий растворитель, предпочтительно содержит, по меньшей мере, 95 мас.% растворителя, в расчете на массу потока, содержащего растворитель.

Заявляемый способ раскрывают далее подробнее, например, на основе Фигур.

Фиг.1 - схематическое изображение заявляемого способа, и

Фиг.2 - схематическое изображение очистки потока, содержащего растворитель, дистилляцией и

Фиг.3 - схематическое изображение альтернативной, энергетически особенно благоприятной очистки потока, содержащего ' растворитель, дистилляцией.

На Фиг.1 схематически изображен заявляемый способ получения изоцианатов в виде примера.

При этом стадия 1 означает стадию перед фосгенированием (смеситель 1) и стадия 2 означает стадия фосгенирования при нагревании (реактор для фосгенирования 2). Стадии 1 и 2 соответствуют стадии b) заявляемого способа. На стадии 3 (стадия удаления фосгена) из реакционного раствора, содержащего изоцианат, отделяют хлористый водород и избыточный, фосген (стадия c). При этом технологически предпочтительно, чтобы большая часть образовавшегося хлористого водорода отделялась вместе с избыточным фосгеном уже прямо при выходе из реактора для фосгенирования 2, другая часть - в колонне удаления фосгена. На стадии 4 (стадия дистилляции 4) сырой раствор изоцианата, полученный на стадии удаления фосгена 3, перерабатывают далее и изоцианат и растворитель отделяют с помощью дистилляции (стадия d). На стадии 6 (очистка растворителя б) происходит затем очистка потока,

содержащего полученный на стадии 4 растворитель, дистилляцией для отделения остаточных количеств фосгена из циркулирующего растворителя. На стадии 5 (выпарная колонна 5) происходит переработка сырого пара, полученного на стадиях 2 и 3 (т.е. регенерация фосгена и частично растворителя).

5 Из свежего фосгена (поток 7) и отведенного избыточного фосгена, а также фосгенсодержащего растворителя (поток 16) получают раствор фосгена в растворителе (раствор фосгена). Параллельно этому из амина (поток 8) и отведенного потока растворителя (поток 21), в значительной степени освобожденного от
10 изоцианата и фосгена, получают раствор амина в растворителе (раствор амина). Естественно, один из растворов, по меньшей мере, частично может быть получен также из свежего растворителя. Раствор фосгена и раствор амина помещают в смеситель 1 при интенсивном перемешивании для проведения реакции, и полученная
15 таким образом смесь (поток 9) реагирует в реакторе для фосгенирования 2 за счет разогрева при отщеплении хлористого водорода с получением реакционного раствора (поток 10), содержащего изоцианат. Этот раствор на стадии удаления
20 фосгена 3 с помощью дистилляции освобождается от остаточных количеств фосгена и как практически свободный от фосгена, сырой раствор изоцианата (поток 11) направляют на стадию дистилляции 4. Потоки сырого пара (потоки 13 и 15),
полученные на стадиях 2 и 3, т.е. в реакторе для фосгенирования 2 и стадии удаления фосгена 3, которые в основном состоят из хлористого водорода, избыточного фосгена и частей растворителя, разделяют в выпарной колонне 5 на хлористый водород
25 (поток 14) и избыточный фосген в растворителе (поток 16). Хлористый водород (поток 14) выводят через шлюз и предпочтительно подают для другого использования.

На стадии дистилляции 4 сырой раствор изоцианата (поток 11) разделяют дистилляцией на изоцианат (поток 12, содержащий изоцианат) и регенерированный
30 растворитель (поток 17, содержащий растворитель). Так как изоцианат обычно имеет более высокую точку кипения, чем растворитель, за счет подходящего исполнения переработки на стадии дистилляции 4 может гарантировать, что растворитель
(поток 17, содержащий растворитель) имеет требуемое незначительное содержание диизоцианата <100 частей на млн предпочтительно <50 частей на млн особенно
35 предпочтительно <20 частей на млн в расчете на массу потока, содержащего растворитель.

Но так как при переработке на стадии дистилляции 4 фосген обратно отщепляется из побочных компонент фосгенирования, то поток, содержащий растворитель
40 (поток 17), имеет еще остаточное содержание фосгена. Он отделяется только при очистке растворителя 6 в виде обогащенного фосгеном потока растворителя (поток 18) и может быть возвращен обратно в процесс и, например, добавлен к потоку 16 (не изображен на Фиг.1). Поток 19, содержащий очищенный растворитель, с
содержанием фосгена <100 частей на млн, предпочтительно <50 частей на млн, особенно предпочтительно <20 частей на млн и с содержанием диизоцианата <100
45 частей на млн, предпочтительно <50 частей на млн, особенно предпочтительно <20 частей на млн соответственно, в расчете на массу потока, содержащего растворитель,
может быть частично выведен через шлюз в виде потока 20 и использован на другом участке процесса, однако используется, по меньшей мере, частично, предпочтительно
50 с преимуществом, в виде потока 21 для получения раствора амина.

Взаимодействие раствора амина с раствором фосгена в стадии b) (стадии 1 и 2) происходит обычно при температурах от 20 до 240°C и абсолютных давлениях от 1 до 50 бар. Оно может быть проведена одностадийно или в несколько стадий, причем

фосген используют обычно в стехиометрическом избытке. При этом на стадии 1 раствор амина и раствор фосгена, предпочтительно через статические смесительные элементы или специальные динамические элементы, объединяют и затем на стадии 2 направляют, например, снизу вверх через одну или несколько реакционных колонн, в которых смесь реагирует с образованием желаемого изоцианата. Наряду с реакционными колоннами, которые снабжены соответствующими смешивающими элементами, могут быть использованы также реакционные реакторы с перемешивающими устройствами. Подходящие статические и динамические смешивающие элементы, а также реакционные устройства известны из уровня техники.

Отделение остаточного фосгена и хлористого водорода в стадии с) из полученного реакционного раствора, содержащего изоцианат, происходит предпочтительно на стадии отделения фосгена 3, причем реакционный раствор, содержащий изоцианат, подают в дистилляционную колонну. Предпочтительно указанную стадию дистилляции проводят таким образом, что сырой раствор изоцианата, из которого удален фосген, получают в виде кубового продукта с остаточным содержанием фосгена <100 частей на млн, предпочтительно <10 частей на млн в расчете на массу сырого раствора изоцианата.

Разделение сырого раствора изоцианата дистилляцией на стадии d) проводят по способу, пригодному к соответствующим точкам кипения растворителя и изоцианата, в одноступенчатой или предпочтительно многоступенчатой последовательности ступеней дистилляции на стадии дистилляции 4. Такие последовательности дистилляции известны из уровня техники и описаны, например для TDI, в европейских заявках на патент EP-A 1371633 и EP-A 1371634.

В предпочтительном случае получения MDI с использованием монохлорбензола в качестве растворителя указанное разделение дистилляцией на стадии d) происходит предпочтительно таким образом, что сырой раствор изоцианата перерабатывают на двух стадиях в кубовый продукт, содержащий, по меньшей мере, 97 мас.% изоцианата, в расчете на массу потока, содержащего изоцианат, который затем, предпочтительно на дальнейших стадиях, освобождают от легкокипящих продуктов. При этом на первой стадии, предпочтительно за счет быстрой дистилляции при абсолютных давлениях 600-1200 мбар и температурах в кубе 110-170°C, отделяют 60-90% растворителя, содержащегося в сыром растворе изоцианата, причем сырые пары перерабатывают в дистилляционной колонне с 5-20 разделительными ступенями (теоретическими тарелками) и 10-30% рециркулирующего дистиллята (флегмы), так что получается поток, содержащий растворитель, с содержанием диизоцианата <100 частей на млн, предпочтительно <50 частей на млн, особенно предпочтительно <20 частей на млн в расчете на массу потока, содержащего растворитель. На второй стадии оставшийся растворитель отделяют до остаточного содержания 1-3 мас.% в кубовом продукте при абсолютных давлениях 60-140 мбар и температурах в кубе 130-190°C. Сырые пары могут также обрабатываться в дистилляционной колонне с 5-20 разделительными ступенями (теоретическими тарелками) и 10-40% флегмы, так что поток, содержащий растворитель, получают с содержанием диизоцианата <100 частей на млн, предпочтительно <50 частей на млн, особенно предпочтительно <20 частей на млн в расчете на массу потока; содержащего растворитель, или после конденсации снова возвращают в виде подачи (питающего потока) на первую стадию дистилляции. Таким же образом дистилляционные потоки, отделенные на следующих стадиях, снова возвращают в виде потоков на первую стадию дистилляции.

Таким образом, общий поток, содержащий растворитель, может быть отделен с требуемыми характеристиками в отношении диизоцианата (<100 частей на млн диизоцианатов, в расчете на массу потока, содержащего растворитель) предпочтительным образом. Но указанный поток, содержащий растворитель, может
5 содержать в качестве примеси моноизоцианат (например, фенилизоцианат) с содержанием 100-1000 частей на млн, а также остаточные количества фосгена - 100-1000 частей на млн.

Если принципиально возможно также провести дистилляцию на стадии а) таким
10 образом, чтобы поток, содержащий растворитель, отбирался, например, в виде бокового потока колонны с таким качеством, которое удовлетворяло бы требуемым свойствам как в отношении содержания диизоцианата, так и в отношении содержания фосгена (<100 частей на млн диизоцианатов, <100 частей на млн фосгена, соответственно, в расчете на массу потока, содержащего растворитель), то, как
15 правило, более благоприятно проводить указанную дистилляцию только в отношении достигаемого содержания диизоцианата - <100 частей на млн, предпочтительно <50 частей на млн, особенно предпочтительно <20 частей на млн и отделить остаточное содержание фосгена, которое в таком случае составляет еще, как правило, 100-1000
20 частей на млн на разделительной стадии б.

Возможное исполнение очистки растворителя дистилляцией на стадии б изображено на Фиг.2. Очистка растворителя включает отпарную колонну 31, испаритель куба 32 и конденсатор для отгоняемых из верхней части фракций 33. Поток 17, содержащий
25 растворитель с незначительным содержанием фосгена, после обработки на стадии 4 (не изображено на Фиг.2) подают в отпарную колонну 31, которая предпочтительно содержит 4-20 разделительных ступеней (теоретических тарелок). Испаритель куба 32 за счет нагревания, например, горячим паром производит достаточное количество сырого пара, так что поток 19, содержащий освобожденный от фосгена растворитель,
30 имеет еще содержание фосгена только <100 частей на млн, предпочтительно <50 частей на млн, особенно предпочтительно <20 частей на млн и содержание изоцианата <100 частей на млн, предпочтительно <50 частей на млн, особенно предпочтительно <20 частей на млн, считая, соответственно, на массу потока, содержащего растворитель, и таким образом может быть использован для получения раствора
35 амина. Полученный поток сырого пара 36 содержит отделенный фосген, предпочтительно в количестве 1-6% мас., в расчете на массу потока сырого пара, и его предпочтительно конденсируют в конденсаторе 33; в то время, как конденсат 37 подают в процесс получения изоцианата, например, для приготовления раствора
40 фосгена, остатки газа 38 направляют предпочтительно на обработку отходящего газа. Но конденсат 37 может быть возвращен полностью или частично в качестве флегмы в отпарную колонну 31, за счет чего фосген концентрируют далее в потоке сырого пара 36. Если стадия б работает при давлении ниже температуры кипения растворителя в потоке 17, содержащем растворитель, то на входе в выпарную
45 колонну 31 за счет быстрого испарения наступает уже частичное отделение фосгена. Таким образом, снижается количество энергии, подлежащее подводу к испарителю 32.

Фиг.3 показывает в заключении особенно предпочтительную, так как энергетически особенно благоприятную, форму исполнения очистки растворителя
50 дистилляцией на стадии б.

Поток 17, содержащий растворитель с незначительным количеством фосгена, со стадии переработки на стадии 4 (не изображена на Фиг.3) сначала в качестве нагревательного средства подают через испаритель куба 32 и затем в отпарную

колонну 31, которая содержит 4-20 теоретических тарелок. Испаритель куба 32 за счет нагревания потоком, содержащим растворитель, производит достаточное количество сырого пара, так что поток 19, содержащий освобожденный от фосгена растворитель, имеет содержание фосгена только <100 частей на млн, предпочтительно <50 частей на млн, особенно предпочтительно <20 частей на млн и содержание изоцианата <100 частей на млн, предпочтительно <50 частей на млн, особенно предпочтительно <20 частей на млн, считая, соответственно, на массу потока, содержащего растворитель, и таким образом может быть использован для получения раствора амина. Полученный при этом поток растворителя охлаждают до 2-10°C. Полученный поток сырого пара 36 содержит отделенный фосген, предпочтительно в количестве 1-6 мас.%, в расчете на массу потока сырого пара, и предпочтительно конденсируют в конденсаторе 33, в то время, как конденсат 37 подают в процесс получения изоцианата, например, для приготовления раствора фосгена, остатки газа 38 направляют предпочтительно через вакуумную систему обработки отходящего газа. Но конденсат 37 может быть возвращен полностью или частично в качестве флегмы в отпарную колонну 31, за счет чего фосген концентрируют далее в потоке сырого пара 36. За счет регулирования давления в системе регулируется количество произведенного сырого пара и тем самым качество и чистота потока, содержащего растворитель. В общем, в этой форме исполнения отделение остаточных количеств фосгена проводят без подвода энергии со стороны, причем одновременно даже происходит обыкновенное, желательное охлаждение потока, содержащего растворитель, который используют для получения раствора амина.

Примеры

а) Получение смеси ди- и полиаминов:

Пример 1

В сосуде с мешалкой при 25°C смешивают 2600 г анилина с 1000 г формалина (30% мас.-ный водный раствор формальдегида, в расчете на массу раствора) при интенсивном перемешивании, при этом смесь нагревается до 60°C. Отключают мешалку и отделяют водную фазу, отделившуюся сверху. Затем при вновь включенном перемешивании и охлаждении добавляют 68 г 30 мас.%-ной водной соляной кислоты, при этом температуру поддерживают при 45°C. После дополнительного 15-минутного перемешивания при указанной температуре охлаждение заменяют нагреванием, и смесь равномерно нагревают в течение 120 минут при давлении 5 бар до 140°C и затем выдерживают 15 минут при этой температуре.

Затем смесь охлаждают до 100°C, доводят до нормального давления (смесь расширяется) и нейтрализуют при перемешивании за счет добавки 54 г 50 мас.%-ный водной раствор едкого натра. После отключения мешалки разделяют фазы и нижнюю водную фазу отсасывают. Затем сначала при нормальном давлении отгоняют избыточный анилин с оставшимися остатками воды и остатки анилина удаляют с помощью разгонки полученной смеси при 100 мбар и 250°C.

Получают 1900 г смеси ди- и полиаминов следующего состава:

4,4'-MDA: 60,1 мас.%,

2,4'-MDA: 6,0 мас.%,

2,2'-MDA: 0,2 мас.%,

высокомолекулярные полиамины: 33,7 мас.%, в расчете, соответственно, на массу смеси.

б) Получение смеси ди- и полиизоцианатов:

Пример 2. Использование неочищенного растворителя (не изобретение)

В реакторе с мешалкой растворяют 1900 г полученной в примере 1 смеси ди- и полиаминов в 5700 г хлорбензола с содержанием 200 частей на млн фосгена и 200 частей на млн MDI, в расчете, соответственно, на массу растворителя хлорбензола. Во
5 втором сосуде из нержавеющей стали (DIN 1.4571) посредством растворения 3800 г фосгена в 7600 г хлорбензола при охлаждении до 0°C получают 33 мас.%-ный (в
расчете на массу растворителя) раствор фосгена и при интенсивном перемешивании в
10 этом же реакторе смешивают растворы амина и фосгена. Образовавшуюся твердую суспензию медленно нагревают, при этом образуется газ хлористый водород, который
подходящим способом отводят. Отделяют растворитель с помощью дистилляции, при
этом получают 2370 г смеси ди- и полиизоцианатов следующего состава:

4,4'-MDI: 59,2 мас.%,

2,4'-MDI: 5,4 мас.%,

15 2,2'-MDI: 0,2 мас.%,

высокомолекулярные полиизоцианаты: 35,2% мас., в расчете, соответственно, на
массу смеси.

Кислотность (ASTM D 1638-74): 180 частей на млн.

20 Содержание железа: 10 частей на млн.

Экстинкция 2%-ного раствора в хлорбензоле (длина волны 430 нм, толщина слой 10
мм): 0,27.

Пример 3. Использование чистого растворителя (по изобретению)

В реакторе с мешалкой растворяют 1900 г полученной в примере 1 смеси ди- и
25 полиаминов в 5700 г хлорбензола с содержанием 20 частей на млн фосгена и 20 частей на млн MDI, в расчете, соответственно, на массу растворителя хлорбензола. Во
втором сосуде из нержавеющей стали (DIN 1.4571) посредством растворения 3800 г
фосгена в 7600 г хлорбензола при охлаждении до 0°C получают 33 мас.%-ный (в
30 расчете на массу растворителя) раствор фосгена и при интенсивном перемешивании
смешивают растворы амина и фосгена. Образовавшуюся твердую суспензию
медленно нагревают, при этом образуется газ хлористый водород, который
подходящим способом отводят. При этом получается гомогенный раствор
полиизоцианата.

35 Отделяют растворитель с помощью дистилляции, при этом получают 2370 г смеси
ди- и полиизоцианатов следующего состава:

4,4'-MDI: 59,3% мас.,

2,4'-MDI: 5,5% мас.,

40 2,2'-MDI: 0,2% мас.,

высокомолекулярные полиизоцианаты: 35% мас., в расчете, соответственно, на
массу смеси.

Кислотность (ASTM D 1638-74): 62 частей на млн.

Содержание железа: 4 части на млн.

45 Экстинкция 2%-ного раствора в хлорбензоле (длина волны 430 нм, толщина слоя 10
мм): 0,13.

При сравнении результатов примеров 2 и 3 оказывается, что за счет использования
очищенного растворителя для получения раствора амина согласно заявляемому
50 способу получают изоцианат с улучшенным качеством, что выражается в
незначительной кислотности, незначительном содержании железа и светлой окраске
(незначительная экстинкция).

Формула изобретения

1. Способ получения ди- и полиизоцианатов дифенилметанового ряда (MDI), в котором

5 а) получают раствор амина, выбранного из группы, включающей ди- и полиамины дифенилметанового ряда, в растворителе и в том же растворителе получают раствор фосгена, и

б) раствор амина в растворителе и раствор фосгена в растворителе смешивают друг с другом и амин подвергают взаимодействию с фосгеном с образованием

10 соответствующего изоцианата, при этом получают реакционный раствор, содержащий изоцианат, и

в) из реакционного раствора, содержащего изоцианат, отделяют хлористый водород и избыточный фосген, при этом получают сырой раствор изоцианата, и

15 д) сырой раствор изоцианата разделяют с помощью дистилляции, при этом на стадии дистилляции получают поток, содержащий изоцианат, и поток, содержащий растворитель и остаточное количество фосгена, имеющий содержание диизоцианатов дифенилметанового ряда $<100 \text{ млн}^{-1}$ и остаточное количество фосгена $100-1000 \text{ млн}^{-1}$, соответственно в расчете на массу потока, содержащего растворитель и остаточное

20 количество фосгена, и причем на стадии очистки растворителя полученный на стадии дистилляции поток, содержащий растворитель и остаточное количество фосгена, очищают с помощью дистилляции в отпарной колонне с получением освобожденного от фосгена потока, содержащего растворитель и имеющего содержание диизоцианатов

25 дифенилметанового ряда $<100 \text{ млн}^{-1}$ и содержание фосгена $<100 \text{ млн}^{-1}$, соответственно в расчете на массу освобожденного от фосгена потока, содержащего растворитель, и е) полученный на стадии д) освобожденный от фосгена поток, содержащий растворитель, по меньшей мере, частично отводят от стадии очистки растворителя на

30 стадию а) и там используют, по меньшей мере, для получения раствора амина в растворителе.

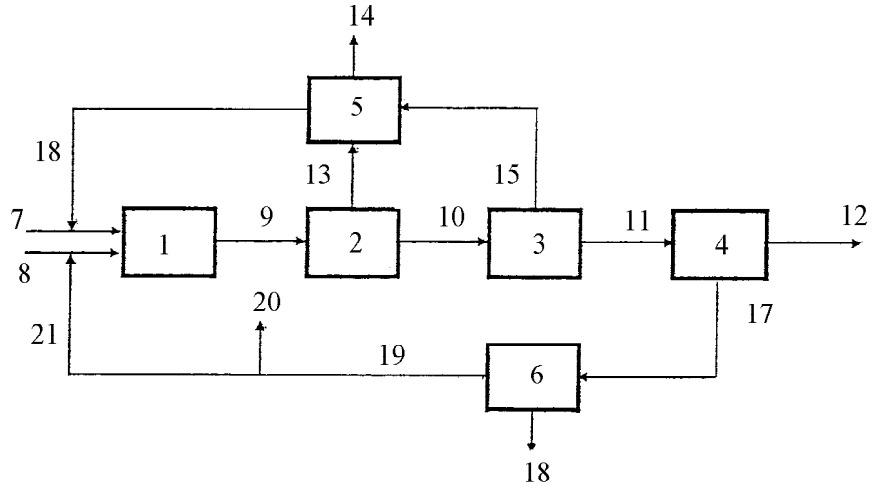
2. Способ по п.1, в котором освобожденный от фосгена поток, содержащий растворитель, отводимый на стадию е), дополнительно используют для получения раствора фосгена в растворителе.

35 3. Способ по п.1, в котором в качестве растворителя используют хлорбензол, дихлорбензол и/или толуол.

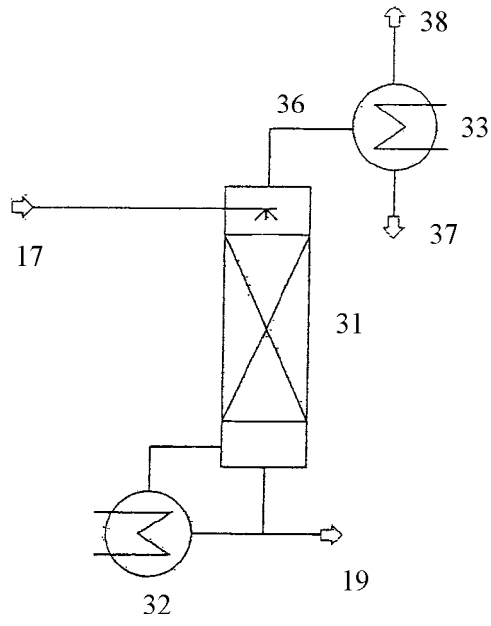
4. Способ по одному из пп.1-3, в котором освобожденный от фосгена поток, содержащий растворитель, отводимый на стадию е), получают в виде кубового

40 продукта отпарной колонны, а входящий поток отпарной колонны охлаждают за счет теплообмена с кубом отпарной колонны.

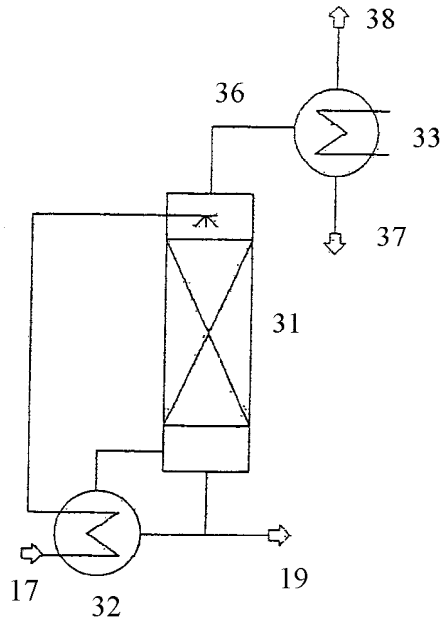
45



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3