



(19) **UA** (11) **47 399** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 07C 211/50 A, C 07C 263/10**
B, C 07C 209/36 B

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 96083118, 02.08.1996

(24) Дата начала действия патента: 15.07.2002

(30) Приоритет: 04.08.1995 CN 195 28 781.9

(46) Дата публикации: 15.07.2002

(72) Изобретатель:

Бискуп Клаус, DE,
Кеггенхофф Бертольд, DE

(73) Патентовладелец:

БАЙЕР АГ, DE

(54) ТОЛУИЛЕНДИАМИН, СОДЕРЖАЩИЙ ВОДУ

(57) Реферат:

Предлагается согласно изобретению водосодержащий толуилендиамин, который представляет собой смесь толуилендиамина и воды, имеющую максимальную температуру отверждения 95 °С.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2002, N 7, 15.07.2002. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **47 399** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07C 211/50 A, C 07C 263/10**
B, C 07C 209/36 B

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 96083118, 02.08.1996

(24) Effective date for property rights: 15.07.2002

(30) Priority: 04.08.1995 CN 195 28 781.9

(46) Publication date: 15.07.2002

(72) Inventor:

Biscup Claus, DE,
Keggenhoff Berthold, DE

(73) Proprietor:

BAYER AG, DE

(54) **WATER-CONTAINING TOLUYLENEDIAMINE**

(57) Abstract:

Invention provides for water-containing
toluylenediamine that is a mixture of
toluylenediamine and water having maximal
hardening temperature of 95 °C.

Official bulletin "Industrial property". Book
1 "Inventions, utility models, topographies of
integrated circuits", 2002, N 7, 15.07.2002.
State Department of Intellectual Property of the
Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **47 399** ⁽¹³⁾ **C2**
(51)МПК ⁷ **C 07C 211/50 A, C 07C 263/10**
B, C 07C 209/36 B

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
96083118, 02.08.1996

(24) Дата набуття чинності: 15.07.2002

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 04.08.1995 CN 195 28 781.9

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.07.2002

(72) Винахідник(и):

Біскуп Клаус , DE,
Кеггенхофф Бертольд , DE

(73) Власник(и):

БАЙЕР АГ, DE

(54) ТОЛУІЛЕНДІАМІН, ЩО МІСТИТЬ ВОДУ

(57) Реферат:

Пропонується відповідно до винаходу
водомісткий толуілендіамін, що являє собою суміш

толуілендіаміну та води, яка має максимальну
температуру твердіння 95 °C.

U A 4 7 3 9 9 C 2

U A 4 7 3 9 9 C 2

Опис винаходу

Данное изобретение касается технологии производства ароматических диаминов, которые можно применять для получения ароматических диизоцианатов, в частности, водосодержащего толуилендиамин, способа получения водосодержащего толуилендиамин и способа получения толуилендиизоцианата.

Известен способ получения ароматических диаминов, например, толуилендиамин путем взаимодействия толуола с азотной кислотой, гидрирования получаемого при этом динитротолуола под повышенным давлением с применением суспендированного порошкообразного катализатора, например, палладия на активированном угле или никеля Ренея, в присутствии разбавителя или растворителя, отделения твердого катализатора и последующего выделения целевого продукта путем отгонки разбавителя или растворителя и реакционной воды (см. Европейскую заявку EP-A 0 124 010 A1, C 07 C 85/11, 1984).

Получение толуилендиамин (ТДА), как правило, сочетают с крупномасштабным производством толуилендиизоцианата (ТДИ) путем фосгенирования высушенного толуилендиамин (остаточное содержание воды: в общем случае ниже 0,05%) в присутствии инертного органического растворителя. Необходимые при этом установки соединены между собой в одном месте производства пригодным образом. Кроме отгонки реакционной воды и применяемых, при необходимости, разбавителя или растворителя для достижения, по возможности, высокого выхода толуилендиизоцианата может быть целесообразным отгонять также и образующиеся побочные продукты процесса, прежде всего ок. 3 - 5вес.% изомеров 2,3- и 3,4-толуилендиамин, достигая при этом чистоты обычного в продаже толуилендиамин.

Реакционную воду отгоняют в общем случае таким образом, что сырой раствор толуилендиамин нагревают в колонне до температуры выше 200°C в кубе, причем вода отбирается из головной части в чистом виде, если колонна работает при нормальном или слегка повышенном давлении и содержит около 20 - 30 тарелок. При этом толуилендиамин отбирают из куба и освобождают от последних остатков воды сбросом давления до вакуума от 30 до 50мбар.

Может быть преимущественным осуществлять оба способа (получение толуилендиамин и получение толуилендиизоцианата) в двух удаленных друг от друга местах производства, причем в одном месте находится производство толуилендиамин и во втором месте осуществляют взаимодействие толуилендиамин с фосгеном, а также переработку целевого продукта толуилендиизоцианата до кондиционного качества. Такая организация производства может быть экономически привлекательна, если, например, в одной стране имеются подходящее сырьё и предприятия инфраструктуры, а в другой стране, находящейся на большом расстоянии, имеются большие рынки сбыта при обязательности местного производства целевого продукта. Кроме того, может быть экономически предпочтительным снабжать различные малые установки для фосгенирования из центрального в высокой степени интегрированного аминного предприятия.

Описанная выше организация работы, однако, значительно затруднена тем, что промежуточный продукт толуилендиамин имеет высокую точку плавления, что позволяет его транспортировку только или в твердой форме, или как горячий расплав при температуре выше 100°C. При транспортировке в твердой форме следует сначала осуществить дорогостоящее кондиционирование толуилендиамин, например, в виде чешуек, чтобы после транспортировки продукта для целевого превращения его можно было снова расплавить. С другой стороны, морские перевозки в виде горячего расплава требуют применение обогреваемых танковых контейнеров и соответствующих возможностей обогрева на борту судна, например, подачу горячего пара, или электрический ток, или - в случае транспортировки в виде массового (завалочного) груза - применение танкеров, в которых содержимое танков обогревается до температуры 105 - 110°C. Первый вариант - применение обогреваемых танковых контейнеров - очень дорогостоящий и для транспортировки больших количеств неэкономичен, второй вариант - транспортировка в виде массового груза на судах с обогревом содержимого танков - также был бы очень дорогим и потому неэкономичным, так как для обычных танкеров и также оборудование для разгрузки в морских портах не предназначены для работы при повышенных температурах и их можно для этого обустроить только при больших денежных затратах. И к тому же следовало бы учитывать проблему удаления остаточных загрязнений из танкеров, при необходимости, путем дорогостоящего специального сжигания остатков на берегу.

Первой задачей данного изобретения является предложить водо-содержащий толуилендиамин, который позволяет хранение или транспортировку в жидкой форме при температуре ниже 95°C без перевода в твердое состояние.

Вторая задача изобретения состояла в модифицировании способа получения толуилендиамин таким образом, чтобы была возможность транспортировать толуилендиамин в танковых контейнерах или в виде массового заливочного груза на большие расстояния до удаленных мест производства толуилендиизоцианата без указанных недостатков.

Первая задача решается согласно изобретению водосодержащим толуилендиамином, который представляет собой смесь толуилендиамин и воды, имеющую максимальную температуру отверждения 95°C.

Предпочтительно согласно изобретению смесь из толуилендиамин и воды имеет температуру отверждения от 60 до 90°C, в частности от 65 до 70°C.

Диаминовый компонент смеси согласно изобретению состоит из 2,4-и/или 2,6-толуилендиамин, при необходимости, другие изомеры толуилендиамин, в частности, 2,3- и 3,4-изомеры (с содержанием от 0,05 до 5,0вес.%), а также обусловленные условиями процесса получения высокомолекулярные побочные продукты (с содержанием от 0,01 до 2,5вес.%).

На 100 вес. частей толуилендиамин приходится от 1 до 40 вес. частей воды, в частности, от 2 до 10 вес. частей воды.

В случае смеси 2,4/2,6-толуилендиамин соотношение изомеров составляет 65 - 80 : 20 - 35.

Наряду с указанным содержанием воды смесь согласно изобретению может содержать органический гомогенно растворенный растворитель или разбавитель в количестве максимально 10вес.%. Пригодными растворителями или разбавителями при этом являются низшие спирты, предпочтительно метанол, этанол, нормальный или изопропанол, низшие кетоны, в частности, ацетон, а также диолы, в частности этиленгликоль, или также толуол.

Под температурой отверждения понимают температуру, при которой происходит переход из жидкого в твердое состояние.

Указанная выше вторая задача решается в способе получения толуилендиамин путем взаимодействия толуола с азотной кислотой, каталитического гидрирования образующегося при этом динитротолуола, отделения применяемого катализатора, отгонки реакционной воды и выделения целевого продукта тем, что отгонку реакционной воды осуществляют до содержания воды от 1 до 40вес.%, предпочтительно от 2 до 10вес.% и затем отделяют водосодержащий толуилендиамин в качестве целевого продукта.

Способ согласно изобретению можно проводить в присутствии инертного органического растворителя или разбавителя. В этом случае полное или частичное отделение применяемого растворителя или разбавителя осуществляют перед отгонкой реакционной воды.

Гидрирование осуществляют предпочтительно на никеле Ренея под повышенным давлением.

Получаемая по способу согласно изобретению смесь указанного выше состава можно транспортировать как массовый груз в танкерах на далекие расстояния без перевода в твердое состояние. В приспособленных для транспортировки химикалиев танкерах содержимое танков можно хранить во время транспортировки при температуре от 65 до 70°C и разгружать при этой температуре.

Смесь согласно изобретению можно использовать как исходную при получении толуилендиизоцианата путем фосгенирования в любом месте производства, удаленном от установки по производству толуилендиамин. Для этой цели перед фосгенированием отгоняют воду, присутствующий при необходимости растворитель, а также преимущественно содержащиеся также в смеси побочные продукты, такие как, например, изомеры 2,3- а также 3,4-толуилен-диамин.

Ещё одним объектом изобретения, исходя из этого, является способ получения толуилендиизоцианата путем фосгенирования толуилендиамин в органическом растворителе и выделения целевого продукта, который заключается в том, что используют в качестве исходной смесь толуилендиамин и воды, которую перед подачей фосгена удаляют отгонкой под вакуумом.

Для удаления реакционной воды в ходе получения толуилендиамин достаточно простой дистилляции при нормальном давлении, причем для получения не содержащего толуилендиамин головного продукта следует применять колонну только практически с пятью тарелками. Поскольку таким образом уже удаляется основное количество воды, для тонкой осушки в месте использования, т.е. при получении толуилендиизоцианата, требуется только аппаратура для вакуумной дистилляции практически с десятью тарелками. Эксплуатацию колонн осуществляют обычным образом с учетом фазового равновесия системы толуилендиамин/вода.

Другим преимуществом изобретения является беспрепятственное удаление остатков из танкеров. Поскольку можно промывать суда водой и осуществлять в любом месте дистиллятивную переработку водосодержащего толуилендиамин, оказывается возможным также и переработка содержащих толуилен-диамин промывных вод и нет необходимости в дорогих специальных мероприятиях по удалению остатков.

Представленные ниже примеры поясняют изобретение подробнее.

Пример 1

Получение смеси толуилендиамин/аода согласно изобретению

а) Получение динитротолуола

Динитротолуол (ДНТ) получали в двух реакторах, каждый из которых представлял собой охлаждаемый водой котёл с мешалкой ёмкостью 500 литров, снабженный боковым устройством для перетока в отдельные сосуды ёмкостью 100 литров каждый. Сбоку находилось устройство для отсасывания, которым аппаратура была соединена с линией сбора абгазов. Перед началом реакции аппаратуру заполняли 92%-ной серной кислотой и включали мешалку.

В первый реактор постоянно подавали 93кг/час толуола и 100кг/час 65%-ной азотной кислоты, а также серную кислоту, которая в 92%-ной концентрации подавалась во второй реактор со скоростью 665кг/час и перетекала в подключенный последовательно сосуд-отстойник.

Масса, которая перетекла из первого реактора, в соответствующем сосуде-отстойнике разделялась на фазу серной кислоты, которую выпускали для переработки, и органическую фазу, которая состояла преимущественно из моонитротолуола (МНТ) и непрерывно перекачивалась во второй реактор. Туда же добавляли кроме вышеуказанной 92%-ной серной кислоты ещё 105кг/час 65%-ной азотной кислоты.

Температура во втором реакторе составляла 70°C.

Масса, которая перетекла из второго реактора, в соответствующем сосуде-отстойнике разделялась на фазу серной кислоты, которую перекачивали в первый реактор, и органическую фазу, которая содержала сырой динитро-толуол (ДНТ) и следы увлеченной кислоты.

Для очистки сырой динитротолуол непрерывно поступал в трёхступенчатую батарею смеситель отстойник, работавшую при температуре 70°C, в которой его промывали последовательно 50л/час горячей воды (70°C), 50л/час 2%-ной натриевой щелочи (70°C) и 50л/час деионизированной воды (70°C). Водный экстракт

полученного динитротолуола имел значение pH 7,6. Водные фазы отводили как сточные воды.

б) Гидрирование динитротолуола до толуилендиамин

Для гидрирования динитротолуола до толуилендиамин использовали автоклав ёмкостью 500 литров, снабженный системой для охлаждения, системой для нагревания, системой для фумигации, мешалкой, термометром и уровнемером.

В автоклав загружали смесь из 70кг воды и 150кг толуилендиамин при 80°C; добавляли ок. 7кг никеля Ренея, суспендированного в ок. 30л воды. В автоклав десять раз закачивали водород под давлением 10бар и каждый раз давление стравливали. Затем закачали водород до давления 22бара, включили мешалку и начали подачу 182кг/час динитротолуола через трубку, погруженную в реакционную смесь.

Через приблизительно две минуты по резкому скачку температуры в автоклаве определили, что реакция началась. Переключением обогрева на охлаждение регулировали температуру при 190°C. Расход водорода компенсировали добавлением свежего водорода, так что давление в автоклаве постоянно составляло 22бара. Из газового пространства автоклава выпускали газовый поток со скоростью 25н.м³/час.

Когда уровень в автоклаве достигал 75%, начинали отбор продукта через погружённую трубку. Продукт направляли на фильтрационную установку ёмкостью ок. 20л, в котором применяли фильтровальный патрон из спечённого металла на три микрона.

Обогащенную катализатором реакционную смесь насосом возвращали снова из фильтрационной установки в реактор со скоростью 50л/час, в то время как пропущенная через фильтровальный патрон реакционная смесь регулирующим вентилем, который регулирует уровень в реакторе, поступала в декомпрессионную камеру с обратным холодильником, где давление сбрасывалось до трёх бар. Газы с пониженным давлением отводили как отработанный воздух.

Из декомпрессионной камеры реакционная смесь постоянно текла в первую дистилляционную колонну с пятью колпачковыми тарелками, которая имела длину ок. 2,5м и диаметр 200мм. Колонна работала при атмосферном давлении и нагревалась в кубе встроенным испарителем с паром при 6 барах. В конденсаторе, находящемся в головной части колонны, при флегмовом числе Обр:Прям = 3 отбирали воду, содержащую 25млн. долей толуилендиамин. Смесь толуилендиамин и воды согласно изобретению являлась кубовым продуктом и содержала 7вес.% воды при температуре отверждения 65°C. После четырех недель её хранения при 70°C не наблюдалось никаких твердых отложений и таким образом она была пригодна для транспортировки в судах-танкерах при 70°C.

Пример 2

Получение толуилендиизоцианата из смеси толуилендиамин и воды согласно изобретению

В дистилляционной колонне с десятью колпачковыми тарелками, имеющей длину 4,5м и диаметр 300мм, из продукта, полученного в примере 1, удаляли остатки воды под вакуумом 30мбар. Колонна обогревалась в кубе паром с давлением 30бар. При этом температура в кубе составляла 205°C при давлении 150мбар. Отводимый из куба толуилендиамин имел содержание воды 400млн. долей, вода, отводимая как головной продукт при флегмовом числе Обр:Прям = 4, содержала 10млн. долей толуилендиамин.

Взаимодействие высушенного толуилендиамин с фосгеном до толуилендиизоцианата осуществляли на работающей постоянно установке, которая состояла из двух котлов с мешалкой, каждый ёмкостью два куб. м, обогреваемых паром с давлением 30бар, и двух дистилляционных колонн.

В первый из двух котлов с мешалкой подавали 800кг/час фосгена в виде 50%-ного раствора в ортодихлорбензоле (ОДБ) и под давлением 1,9бара нагревали до 90°C. Жидкая масса выше уровня перетекала во второй котел с мешалкой, который был соединен с первым системой отсоса и в котором поддерживали температуру 135°C.

Толуилендиамин, который в виде 5%-ного раствора в ортодихлор-бензоле при 45°C из танка, где хранился этот раствор, отбирали насосом со скоростью 120кг/час, смешивали с раствором фосгена, который подавали в первый котел с мешалкой. Для интенсивного перемешивания растворов применяли лопастной насос с открытым рабочим колесом.

Выходящую из второго котла с мешалкой реакционную смесь нагревали до 190°C в теплообменнике, где использовали пар с давлением 30бар.

Пары, выходящие из котлов с мешалками и теплообменника, пропускали через промывную колонну диаметром 500мм и длиной ок. 4м, содержащую 10 колпачковых тарелок. В конденсаторе, расположенном в головной части колонны и работающем на охлажденном ортодихлорбензоле при 60°C, конденсировали часть реакционной смеси, которая поступала в колонну в виде обратного потока (флегмы). Жидкость, перетекающую из колонны, возвращали в первый котел с мешалкой через трубку, погруженную в реакционную массу. Выходящие из конденсатора пары направляли на регенерационную установку для отделения избытка применённого фосгена от образовавшегося хлористого водорода.

Выходящую из вышеуказанного теплообменника реакционную смесь с температурой 190°C направляли в куб колонны с растворителем, которая имела диаметр 450мм, длину ок. 6м и на высоту ок. 4м была заполнена насадочными телами. Куб колонны нагревали до ок. 185°C встроенным испарителем, обогреваемым паром с давлением 30бар, давление в головной части колонны составляло 330мбар. В охлаждаемом водой конденсаторе устанавливали флегмовое число Обр:Прям = 2. Выпускаемый ортодихлорбензол не содержал толуилендиизоцианат и его возвращали для получения растворов толуилен-диамин и фосгена.

Из выходящего из куба колонны с растворителем толуилендиизоцианата, содержащего около 10% ортодихлорбензола, в подключенном последовательно тонкослойном испарителе (ТСИ), обогреваемом паром с давлением 30бар и работающем под давлением 100мбар, полностью удаляли ортодихлорбензол. Дистиллат из

тонкослойного испарителя конденсировали в охлаждаемом водой конденсаторе и возвращали в колонну с растворителем.

Выходящая из куба тонкослойного испарителя масса во втором тонкослойном испарителе, также обогреваемом паром с давлением 30бар и работающем под вакуумом 10мбар, разделялась на ок. 90% головного продукта и ок. 10% кубового остатка. Кубовый остаток собирали в дистилляционный куб ёмкостью два куб.м и периодически концентрировали паром с давлением 30бар при 220°C/5мбар до вязкого расплава, который выпускали в горячем состоянии в картонные ковши, где он затем застывал и уничтожался как сжигаемые отходы.

Дистиллят из дистилляционного куба вместе с дистиллятом из второго тонкослойного испарителя загружали в колонну толуилендиизоцианата.

Колонна толуилендиизоцианата имела общую высоту ок. 5м, диаметр 250мм и до высоты около 3,5м была наполнена касадочными телами. В головной части колонны находился конденсатор, в котором образовывался общий обратный поток (флегма), продукт отбирали ниже верхнего уровня насадки на ок. 400мм посредством отборочной тарелки. Флегмовое число Обр:Прям составило 15. В головной части колонны давление составляло 15мбар.

Куб колонны толуилендиизоцианата имел объём ок. 100л и обогревался встроенным испарителем с паром, имевшим давление 30бар, так что температура составляла 163°C. Уровень в кубе понижали через каждые шесть часов на ок. 30л, выпущенный продукт подавали перетоком во второй вышеописанный тонкослойный испаритель.

Анализ готового продукта - толуилендиизоцианата дал следующие результаты:

79,4% 2,4-изомера,

20,6% 2,6-изомера,

0,005% гидролизуемого хлора и менее 0,005% ортодихлорбензола. Это соответствует качеству обычного в продаже толуилендиизоцианата.

Формула винаходу

1. Водосодержащий толуилендиамин, отличающийся тем, что он представляет собой смесь толуилендиамина и воды, имеющую максимальную температуру отверждения 95°C.

2. Водосодержащий толуилендиамин по пункту 1, отличающийся тем, что он имеет температуру отверждения от 60 до 90°C.

3. Водосодержащий толуилендиамин по пункту 1, отличающийся тем, что он имеет температуру отверждения от 65 до 70°C.

4. Водосодержащий толуилендиамин по пункту 1, отличающийся тем, что он содержит 2,4- и/или 2,6-толуилендиамин.

5. Водосодержащий толуилендиамин по любому из пунктов 1-4, отличающийся тем, что он содержит 2,4- и/или 2,6- толуилендиамин в весовом соотношении 100:(1-40).

6. Водосодержащий толуилендиамин по любому из пунктов 1-4, отличающийся тем, что он содержит 2,4- и/или 2,6- толуилендиамин в весовом соотношении 100:(2-10).

7. Водосодержащий толуилендиамин по любому из пунктов 1-6, отличающийся тем, что он содержит 2,3- и 3,4-изомеры в количестве от 0,05 до 5 вес.%.

8. Водосодержащий толуилендиамин по любому из пунктов 1-6, отличающийся тем, что он содержит зависящие от условий получения высокомолекулярные побочные продукты в количестве от 0,01 до 2,5 вес.%.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2002, N 7, 15.07.2002. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.