

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4868717号
(P4868717)

(45) 発行日 平成24年2月1日 (2012. 2. 1)

(24) 登録日 平成23年11月25日 (2011. 11. 25)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 263/20 (2006. 01)

C O 7 C 265/14 (2006. 01)

C O 7 C 263/20

C O 7 C 265/14

請求項の数 7 外国語出願 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-138421 (P2004-138421)	(73) 特許権者	504037346
(22) 出願日	平成16年5月7日 (2004. 5. 7)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開2004-331667 (P2004-331667A)		Bayer Material Scien ce AG
(43) 公開日	平成16年11月25日 (2004. 11. 25)		ドイツ連邦共和国デー ー 5 1 3 6 8 レーフ エルクーゼン
審査請求日	平成19年5月2日 (2007. 5. 2)		
(31) 優先権主張番号	10320504-7	(74) 代理人	100100158
(32) 優先日	平成15年5月8日 (2003. 5. 8)		弁理士 鮫島 睦
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100068526
(31) 優先権主張番号	102004001872-3		弁理士 田村 恭生
(32) 優先日	平成16年1月14日 (2004. 1. 14)	(74) 代理人	100138863
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 言上 恵一
		(74) 代理人	100145403
			弁理士 山尾 憲人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 異性体ジイソシアナトジフェニルメタン混合物の蒸留方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

蒸留が少なくとも一段階で行われ、垂直分割型カラムが少なくとも一蒸留段階において用いられる、2，2'-ジイソシアナトジフェニルメタン、2，4'-ジイソシアナトジフェニルメタン及び4，4'-ジイソシアナトジフェニルメタンを含む異性体のジイソシアナトジフェニルメタンの混合物の蒸留方法であって、

当該垂直分割型カラムは、仕切りを有し、仕切りの領域における、多成分のストリームが供給される前分留領域と、中間生成物が抜き出される主分留領域と、缶出生成物が抜き出される缶出領域（排出領域）と、塔頂生成物が抜き出される精留領域（塔頂領域）と、を有し、

（a）少なくとも98質量%の純度を有する4，4'-ジイソシアナトジフェニルメタンの缶出生成物が、垂直分割型カラムにおいて得られ、

（b）（i）50～60質量%の2，4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、及び（ii）40～50質量%の4，4'-ジイソシアナトジフェニルメタンの混合物が垂直分割型カラムにおいてサイドストリームに抜き出される蒸留方法。

【請求項 2】

異性体のジイソシアナトジフェニルメタンの混合物が75～95重量%の4，4'-ジイソシアナトジフェニルメタンを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

第二蒸留段階で垂直分割型カラムを用いる、二段階で蒸留が行われる請求項 1 に記載の

方法。

【請求項 4】

第一蒸留段階からの塔頂生成物が第二蒸留段階の垂直分割型カラムに導入される請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

垂直分割型カラムからの缶出物を追加の蒸留へと付すことを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

蒸留が二段階で行われ、垂直分割型カラムが各蒸留段階において用いられる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

第一垂直分割型カラムからの塔頂生成物が第二垂直分割型カラムへと導入される請求項 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

本発明は、2, 2'-ジイソシアナトジフェニルメタン、2, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン及び4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンを含む混合物の蒸留方法に関し、4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンならびに4, 4'-及び2, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンの混合物（2, 2'-ジイソシアナトジフェニルメタンをほとんど含まない）の分離を目的とする。

【0002】

ジイソシアナトジフェニルメタン異性体はジフェニルメタン系列のポリイソシアネート混合物から成り、アニリン／ホルムアルデヒド縮合物（以下の文章においてポリアミノポリフェニルポリメタンとも呼ぶ）のホスゲン化において生じる。

【0003】

アニリンとホルムアルデヒドとの縮合及びポリアミノポリフェニルポリメタンのホスゲン化は先行技術から既知である。ポリアミノポリフェニルポリメタンのホスゲン化後に、ホスゲンは最初に完全に除去される。次いでジイソシアナトジフェニルメタン（ポリイソシアナトポリフェニルポリメタンとも呼ぶ）のより高級の同族体が分離される。次いで、純粋な4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンが異性体のジイソシアナトジフェニルメタンの残留混合物から分離され、その混合物は2, 2'-ジイソシアナトジフェニルメタン、2, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン及び4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンを主に含む。蒸留又は晶析、又は蒸留と晶析との組み合わせに基づいた様々な分離方法が先行技術において既知である。

【0004】

DE-A-2322574は晶析方法を用いる4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンの単離の一例と言える。晶析方法の欠点は、その大きなエネルギーを必要とすることであり、なぜなら、特に、高純度4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンを得る場合においては、多量の冷却エネルギーが供給されなければならない。DE-A-2631168は、4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンを分離する蒸留方法の一例である。この方法はジイソシアナトジフェニルメタン異性体を生ずるためのポリイソシアナトポリフェニルポリメタン混合物の多段階処理に関する。より高い官能性のイソシアネート（即ち、1分子当たり2より多いイソシアネート基を有する）を蒸留によって分離した後に、2, 2'-ジイソシアナトジフェニルメタン（以下、2, 2'-MDIと略す）、2, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン（以下、2, 4'-MDIと略す）及び4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン（以下、4, 4'-MDIと略す）を実質的に含むこの段階において発生する第一蒸留ストリームは、第一塔に導入され、そして、更なる蒸留ストリーム及び缶出ストリームに分離される。缶出ストリームは第一蒸留ストリームの最大10重量%になり得る。第二蒸留ストリームは、第二塔において塔頂ストリーム（高揮発

10

20

30

40

50

性不純物、2, 2'-ジイソシアナトジフェニルメタン及び2, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンを含む)並びに缶出ストリーム(2, 4'-MDI及び4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンを主に含む)に分別される。この缶出ストリームは、第三塔において4, 4'-MDIと2, 4'-MDIが濃縮された蒸留フラクションとに分離される。最終蒸留段階において、2重量%未満の含有量の2, 4'-MDIを含む4, 4'-MDIが留去される。

【0005】

例えばDE-A-2933601及びDE-A-3145010に、4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン又は4, 4'-と2, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンとの混合物の蒸留による分離の他の方法が記載されている。DE-A-3145010は2, 2'-及び2, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンをジイソシアナトジフェニルメタン異性体混合物から塔頂生成物として初めに取り出すことを提案し、他方で異性体が大部分除去された4, 4'-MDIが缶出物として得られる。最終の蒸留において、高温への暴露の間に生成した重合生成物を、この缶出物から除去する必要がある、他方で、塔頂生成物は蒸留によって更に処理される。

【0006】

通常の蒸留塔においては、供給ストリームは常套的には、2つの生成物ストリーム：塔頂生成物及び缶出物、に分割される。多成分のストリームはこのように完全に分別されるわけではない。必要とされる更なる分離は、例えば、缶出ストリーム又は塔頂ストリームのいずれかを最初と類似のもう一つの蒸留段階に付すことによって行われ得る。他の蒸留段階がその後にオプションとして行われてもよい。連続的なプロセスにおいて、そのような場合には、各蒸留段階にその独自の塔を、組み合わせるエバポレーター及びコンデンサーと共に設ける必要がある。従って、蒸留段階のそのようなシーケンスは、プラント設備及び装置についてかなりの費用だけでなく、かなりのエネルギー投入を必要とする。そのような多段階蒸留プロセスの操業費は相応して高い。さらに、MDIの蒸留の場合には、実質の残渣は2又はそれ以上の蒸留段階にわたる高温への暴露によって形成され、この残渣は例えばウレチジオン及びカルボジイミドのような副生成物から成り、それゆえ目的生成物の量を減らす。

【発明の概要】

【0007】

本発明の目的は、異性体のジイソシアナトジフェニルメタンの混合物(2, 2'-ジイソシアナトジフェニルメタン、2, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン及び4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンを含む)の蒸留方法を提供することであって、4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンは少なくとも98重量%の高純度で得られる。この蒸留方法に関する意図は、異性体のジイソシアナトジフェニルメタンを分離するための常套の蒸留方法に比べ、安価なプラント設備及び装置の費用並びに低エネルギー投入量しか必要としないことである。

【0008】

これらの及び他の目的は、垂直分割型(divided-wall)の蒸留塔において異性体混合物の少なくとも一段階の蒸留を行うことによって達成される。

【発明の詳細な説明】

【0009】

本発明は、異性体のジイソシアナトジフェニルメタンの混合物(2, 2'-ジイソシアナトジフェニルメタン、2, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン及び4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンを含む)の蒸留方法を提供し、この方法では蒸留は少なくとも一段階で行われ、そして垂直分割型カラム(divided-wall column)が少なくとも一蒸留段階において用いられる。

【0010】

例えばUS2471134に垂直分割型カラムで多成分混合物を蒸留することが開示されている。垂直分割型カラムにおいて、仕切りはカラムの中心部分で垂直に存在する。こ

10

20

30

40

50

のようにして、カラムは四領域に分割される：仕切りの領域における前分留領域及び主分留領域、加えて缶出領域（排出領域）及び精留領域（塔頂領域）である。多成分のストリームは前分留領域の中へ供給される。塔頂生成物は精留領域から抜き出され、缶出生成物は排出領域から抜き出される。中間生成物は主分留領域から抜き出される。

【0011】

2, 2'-ジイソシアナトジフェニルメタン、2, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン及び4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンの大部分の様々な比率を有するジイソシアナトジフェニルメタン混合物（以下、出発混合物とも呼ぶ）を、本発明による方法を用いて蒸留することができる。出発混合物において、4, 4'-MDIの比率は好ましくは35～95重量%であり、2, 2'-MDIと2, 4'-MDIとの合計は好ましくは5～65重量%である。2, 4'-MDIに対する2, 2'-MDIの比率は好ましくは1～10重量%である。

10

【0012】

好ましい出発混合物は、多くとも3重量%の2, 2'-ジイソシアナトジフェニルメタン、5～50重量%の2, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン及び50～95重量%の4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンを含んでいる混合物である。5～25重量%の2, 4'-MDI及び75～95重量%の4, 4'-MDIから成る混合物が特に好ましい。

【0013】

出発混合物は、クロロベンゼン及び他のより低沸点の化合物、例えば2重量%未満の含有量のフェニルイソシアネート、0～5重量%のポリイソシアナトポリフェニルメタン及び0～5重量%のより高分子量の化合物（高温へとさらすことによって形成されたもの）を更に含み得る。

20

【0014】

異性体のジイソシアナトジフェニルメタンのそのような混合物は、ポリアミノポリフェニルポリメタン（アニリンとホルムアルデヒドとの縮合によって生成される）のホスゲン化において生じ、ポリイソシアナトポリフェニルポリメタンをもたらす。ホスゲン化は溶媒としてのモノクロロベンゼン（MCB）中において好ましくは行われ、その後に溶媒及びホスゲンは蒸留方法によってまず第一に完全に除去される。次に、それ自体は既知のポリマー分離操作（例えば、DE 2 631 168 参照）における蒸留を用いて、一方ではポリイソシアナトポリフェニルポリメタン及びジイソシアナトジフェニルメタンの混合物、他方では3種の異性体2, 2'-ジイソシアナトジフェニルメタン、2, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン及び4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンに加えて溶媒残留物及びフェニルイソシアネートのような他の低沸点物質の混合物が得られる。後者の混合物は、本発明による方法の出発混合物としての役目をする。

30

【0015】

異性体のジイソシアナトジフェニルメタンの出発混合物は、仕切りの領域において垂直分割型カラムの側方に導入される。

【0016】

垂直分割型カラムは塔の中央領域に位置する。仕切りの長さはプロセス条件及び用いられる物質交換部材の性質に依存する。例えば $500\text{ m}^2/\text{m}^3$ の比表面積を有する織物の繊維製品充填物が用いられる場合、仕切りの長さは約8 mである、すなわち、全体の物質交換領域の2/3が仕切りの領域内にある。仕切りはカラムを前分留領域と主分留領域とに分割する。

40

【0017】

前分留領域及び主分留領域における蒸気の流れは、充填物の圧力損失に基づいて形成される。仕切りの入口及び出口領域における全圧は両方の領域について等しい。処理する理由のために仕切りの領域内において一領域を蒸気により強くさらすことが望ましい場合、前分留領域及び主分留領域の異なる断面積も選択され得る。二つの領域の部分断面積の適

50

切な選択によって、プロセスを最適化することができる。

【0018】

充填物は物質交換部材として特に適切である。しかしながら、充填物成型品やトレーのような、蒸留技術において既知である他の部材を用いることが可能である。

【0019】

圧力と温度に関して、垂直分割型カラムは常套の蒸留塔と類似したプロセス条件下で操作される。塔頂の圧力は3～12ミリバールの範囲であるのが好ましい。混合物の組成に応じて、塔頂の温度は165～200℃が好ましい。塔底の圧力は210～225℃の好ましい温度において11～20ミリバールであるのが好ましい。

【0020】

異性体のジイソシアナトジフェニルメタンの混合物を垂直分割型カラムを用いて蒸留する場合、得られる缶出物は少なくとも98重量%の異性体純度（すなわち、3種の異性体2, 2'-MDI、2, 4'-MDI及び4, 4'-MDIに対する純度）を有する4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンである。

【0021】

異性体のジイソシアナトジフェニルメタンの混合物を垂直分割型カラムにおける一段階蒸留に付す場合、好ましく得られる缶出物は少なくとも98重量%の純度を有する4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンであり、得られる塔頂生成物は、供給物ストリームに応じて、多くとも60重量%の2, 2'-ジイソシアナトジフェニルメタン、40～80重量%の2, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン及び5重量%までの4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンから成る混合物であり、得られるサイドストリームは重量比が85:15～15:85である2, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンと4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンとの混合物である。

【0022】

50～60重量%の2, 4'-MDIと40～50重量%の4, 4'-MDIとのMDI混合物がサイドストリームで抜き出されるように、垂直分割部分が構成されているのが特に好ましい。サイドストリームにおける2, 4'-MDIの濃度を、仕切りと精留領域との間の流体の適切な分割によって、15～85重量%の幅広い範囲内で調節することができる。

【0023】

塔頂の還流比は特に10～250の範囲内で調節されるが、60～120の範囲において特に好ましく、この場合、供給物ストリームに対する留出物ストリームは1～5重量%である。缶出物ストリームは供給物ストリームの60～90重量%であり、好ましくは75～85重量%である。

【0024】

別法として、本発明による蒸留方法は二段階で実施することもでき、その場合、第一蒸留段階を仕切り無しの蒸留塔で実施し、第二段階を垂直分割型カラムを用いて実施する。第一蒸留段階からの塔頂生成物を第二段階の垂直分割型カラムへと供給する。

【0025】

二段階プロセスにおいて、垂直分割型カラムを用いる第二蒸留段階は、一段階プロセスで用いられる条件と同様な条件下で行われる。圧力及び温度に関して、垂直分割型カラムは常套の蒸留塔と類似のプロセス条件下で操作される。

【0026】

塔頂の圧力は3～12ミリバールの範囲である。混合物の組成に応じて、塔頂の温度は165～200℃である。塔底の圧力は210～225℃の温度において11～20ミリバールの範囲である。50～60重量%の2, 4'-MDIと40～50重量%の4, 4'-MDIとのMDI混合物がサイドストリームで抜き出され得るように垂直分割部分が構成されているのが好ましい。仕切りと精留領域との間の流体の適切な分割によって、サイドストリームにおける2, 4'-MDI濃度を15～85重量%の幅広い範囲内で調節することができる。塔頂の還流比は5～80の範囲内で好ましく調節されるが、10～4

10

20

30

40

50

0の範囲で調節するのが特に好ましく、その場合、供給物ストリームに対する留出物ストリームは5～20重量%であり、缶出物ストリームは供給物ストリームの好ましくは7～30重量%であり、特に好ましくは15～25重量%である。

【0027】

4, 4'-MDIのいっそうの高純度を達成するために、本発明の方法の好ましい態様において、垂直分割型カラムにおける蒸留後、垂直分割型カラムからの缶出物を仕切り無しの蒸留塔において加えて蒸留する。より高い純度を達成するためのこの追加蒸留を、垂直分割型カラムを用いる一段階プロセスにおいて並びに仕切り無しの第一蒸留塔及び仕切り有りの第二蒸留塔を用いる二段階プロセスにおいての両方で用いることができる。

【0028】

本発明のもう一つの態様において、異性体のジイソシアナトジフェニルメタンの混合物の蒸留を各蒸留段階において垂直分割型カラムを用いて二段階で行う。第一垂直分割型カラムからの塔頂生成物は第二垂直分割型カラムへと供給される。二つの垂直分割型カラムを組み合わせることによって、上述のような著しい高純度を達成するために別の方法では通常蒸留後に行われる常套の蒸留塔における精製段階の手間を省くことができる。

【0029】

好ましくは少なくとも98重量%、より好ましくは98.5～99.0重量%の産業的に使用可能な4, 4'-MDIは、第一垂直分割型カラムからサイドストリームとして抜き出される。第一塔からの塔頂生成物は、供給された2, 2'-MDIの実質的に全てを含み、そして2, 2'-MDI（好ましくは0.5～5.0重量%）、2, 4'-MDI（29.0～55.0重量%）及び4, 4'-MDI（40.0～70.0重量%）の異性体混合物から成る。それは、供給物と同時に導入された例えばクロロベンゼンのような低沸点成分も含む。缶出物は、高温への暴露によって生じた不純物としてのより高分子量の副生成物を伴う4, 4'-MDI（99.5～99.95重量%）及び0.5重量%より少ない2, 4'-MDIを主に含む。

【0030】

圧力と温度に関して、第一垂直分割型カラムは常套の蒸留塔と類似のプロセス条件下で操作される。塔頂の圧力は好ましくは3～12ミリバールの範囲である。混合物の組成に応じて、塔頂の温度は好ましくは165～200℃である。塔底の圧力は210～225℃の温度において好ましくは11～20ミリバールである。精留領域から排出される液体の50～80重量%は前分留領域に導入される。残存する20～50重量%は主分留領域へ導かれる。40～80重量%がサイドストリームで生成物ストリームとして抜き出される。

【0031】

本発明による方法のこの態様における第二垂直分割型カラムは、第一蒸留段階において常套の蒸留塔を用いる上述の二段階プロセスにおける第二段階の垂直分割型カラムでの条件と同等の条件下で操作される。この第二垂直分割型カラムの塔頂ストリームの組成は、一段階プロセスにおける垂直分割型カラムの塔頂ストリームの組成、すなわち多くとも60重量%の2, 2'-MDI、40～80重量%の2, 4'-MDI及び最大で5重量%の4, 4'-MDIと実質的に対応する。サイドストリームは、多くとも0.2重量%の2, 2'-MDI、50～60重量%の2, 4'-MDI及び40～50重量%の4, 4'-MDIを含む。缶出物ストリームは2, 2'-MDIが実質的に存在しない。2, 4'-MDI濃度は25重量%までであるが、好ましくは2重量%未満である。それゆえ、この生成物を産業的に用いることもできる。

【0032】

3種の異性体ジイソシアナトジフェニルメタンの混合物から高純度で（少なくとも98重量%）又は非常に高純度で（少なくとも99重量%）4, 4'-MDIを分離するために少なくとも1つの垂直分割型カラムを使用することにより、従来技術の蒸留方法と比較して一又は二蒸留段階を省くことができる。一方では、蒸留塔だけでなく付加的な熱交換器や配管等も省くことができるため、プラント設備及び装置の費用はかなり少ない。他方

10

20

30

40

50

では、必要とされる供給熱量がより少ないため、結果としてエネルギー投入量が著しく減少する。さらに、より少ない蒸留段階数及びそれゆえに高温への暴露が減少されることは、イソシアネート基の反応に起因する残渣がより少ない割合であることを意味する。

【0033】

本発明を、図面及び実施例を参照して、以下により詳細に説明する。

【0034】

図において、同一の又は類似の蒸留塔及びストリームは同一の参照符号で表示される。

【実施例1】

【0035】

一段階蒸留を図1に示されるタイプの垂直分割型カラムを用いて実施した。0.6重量%の2, 2'-MDI、11.1重量%の2, 4'-MDI及び88.3重量%の4, 4'-MDIから成る異性体混合物5.9kg/h(ストリームE-I)を、仕切りの領域において垂直分割型カラム(divided-wall column)Eに導入した。3つの生成物ストリームを垂直分割型カラムから抜き出した: 23.5重量%の2, 2'-MDI、75.0重量%の2, 4'-MDI及び1.5重量%の4, 4'-MDIから成る塔頂ストリーム(E-II)0.15kg/h、0.05重量%の2, 2'-MDI、54.90重量%の2, 4'-MDI及び44.05重量%の4, 4'-MDIから成るサイドストリーム(E-IV)0.95kg/h、ならびに99%の4, 4'-MDIの異性体純度を有する塔底ストリーム(E-III)4.8kg/hであった。仕切り無し
20の追加の蒸留塔に塔底ストリーム(E-III)を移すことによって、4, 4'-MDIの純度を上げることができた。

【0036】

垂直分割型カラムで用いた物質交換部材は、500m²/m³の比表面積を有する繊維繊維製品充填物であった。液体の67重量%を前分留領域に、33重量%を主分留領域に導入した。精留領域及び排出領域はそれぞれ8分離段を、前分留領域及び主分留領域はそれぞれ12分離段を上および下に有した(すなわち、前分留領域内への供給物ストリームのフィード入口又は主分留領域からのサイドストリームの排出点の上および下の分離段)。塔頂の圧力は6ミリバールであった。留出物の排出点における還流は90:1であり、一方で、サイドストリームの排出点における還流は2.6:1であった。

【実施例2】

【0037】

二段階蒸留を、図2に示すように、段階1における常套の蒸留塔A及び段階2における垂直分割型カラムFを用いて行った。図2を参照して、2, 2'-MDI(0.6重量%)、2, 4'-MDI(11.1重量%)及び4, 4'-MDI(88.3重量%)から成る異性体混合物6.3kg/hを、精留塔Aへと供給した(ストリームA-I)。2.3重量%の2, 2'-MDI、42.0重量%の2, 4'-MDI及び55.7重量%の4, 4'-MDIから成る混合物1.55kg/hを、精留塔Aの塔頂から抜き出した(ストリームA-II)。塔Aからの缶出生成物(ストリームA-III, 4.8kg/h)は高純度(97重量%)の4, 4'-MDIを含んでいた。塔Aにおける塔頂の圧力は6ミリバールであった。留出物の排出点における還流は6.5:1であった。精留領域は
408分離段を有し、一方で排出領域は18分離段を有した。

【0038】

塔頂ストリームA-IIを垂直分割型カラムFへと供給した。蒸留において、24.5重量%の2, 2'-MDI、75.3重量%の2, 4'-MDI及び0.2重量%の4, 4'-MDIから成る塔頂のストリーム0.15kg/hを抜き出した(ストリームF-II)。99%の異性体の純度を有する4, 4'-MDI(0.4kg/h)をカラムの底部から抜き出した(ストリームF-III)。サイドストリームF-IVを仕切り領域の下側4分の1から抜き出したが、これは0.1重量%未満の2, 2'-MDI、55重量%の2, 4'-MDI及び45重量%の4, 4'-MDIから成った。垂直分割型カラムFにおける塔頂の圧力は6ミリバールであった。留出物の排出点における還流は21:
50

1であり、一方で、サイドストリームの排出点における還流は1.4:1であった。精留領域及び缶出領域は各8分離段を有した。前分留領域は8分離段を上、20分離段を下に有した。主分留領域は22分離段を上、6分離段を下に有した。垂直分割型カラムFにおいて用いた物質交換部材は $500\text{ m}^2/\text{m}^3$ の比表面積を有する織物繊維製品充填物であった。液体の67重量%を前分留領域に導き、33重量%を主分留領域に導いた。

【0039】

4,4'-MDIのより高い純度を達成するために、仕切りの無い追加の蒸留塔、例えばフラッシュ蒸留のためにストリームA-III及び/又はF-IIIを移すことができた。

【実施例3】

10

【0040】

一段階蒸留を図1に示すように垂直分割型カラムEを用いて行った。0.6重量%の2,2'-MDI、10.8重量%の2,4'-MDI、87.9重量%の4,4'-MDI及び0.7重量%のより高沸点の不純物から成る異性体混合物 6.33 kg/h を垂直分割型カラムEへ供給した(供給物ストリームE-I)。缶出物ストリーム(E-II)は 0.4 kg/h であり、99重量%の4,4'-MDI及び1重量%の不純物から成った。塔頂ストリーム(E-I)は2.4重量%の2,2'-MDI、41.0重量%の2,4'-MDI及び56.6重量%の4,4'-MDIから成る異性体混合物であった。4,4'-MDIは、 4.37 kg/h の流量でサイドストリーム(E-IV)として抜き出され、その純度は98.9重量%であった。

20

【0041】

垂直分割型カラムEにおいて用いた物質交換部材は、 $500\text{ m}^2/\text{m}^3$ の比表面積を有する織物繊維製品充填物であった。液体の67重量%を前分留領域に導き、33重量%を主分留領域に導いた。塔頂の圧力は6ミリバールであった。留出物の排出点における還流は6.5:1であり、サイドストリームの排出点における還流は1.8:1であった。精留領域は8分離段を、排出領域は多くとも4分離段を有した。前分留領域は8分離段を上、16分離段を下に有した。主分留領域は16分離段を上、8分離段を下に有した。

【0042】

塔頂ストリーム(E-I)(図1)は、追加の処理のために常套の蒸留塔又は垂直分割型カラムに導入でき、少ない割合の2,2'-MDIを含んでいる缶出物ストリームを、更なる常套の蒸留塔へと続いて導入してよい。純粋な4,4'-MDIは、この二番目の常套の蒸留塔の塔底で得られ、一方で、塔頂ストリームは2,4'-MDIに富む生成物をもたらした。

30

【実施例4】

【0043】

二段階蒸留を図3で示すように、2つの垂直分割型カラムH及びJを用いて行った。0.5重量%の2,2'-MDI、11.1重量%の2,4'-MDI及び88.4重量%の4,4'-MDIの組成を有する異性体混合物を、仕切り領域において第一カラムHに導入した(ストリームH-I, 6.33 kg/h)。不純物を含む非常に濃縮された4,4'-MDI(異性体純度99%)を缶出生成物H-II(0.4 kg/h)として得た。サイドストリームの排出物H-IV(4.38 kg/h)中の4,4'-MDIの含有量は98.8重量%であった。導入した4,4'-MDIの77重量%がH-IVと共に排出された。

40

【0044】

垂直分割型カラムHにおいて用いられる物質交換部材は、 $500\text{ m}^2/\text{m}^3$ の比表面積を有する織物繊維製品充填物であった。液体の67重量%を前分留領域に導き、33重量%を主分留領域に導いた。塔頂の圧力は6ミリバールであった。留出物の排出点における還流は6.5:1で、サイドストリームの排出点における還流は1.8:1であった。精留領域は8分離段、排出領域は多くとも4分離段を有した。前分留領域は8分離段を上、16分離段を下に有した。主分留領域は16分離段を上、8分離段を下に有した。

50

【0045】

塔頂生成物H-I Iはオルト位にイソシアネート基を持つ濃縮された異性体混合物で、2, 4'-MDIに富む生成物を得るために、さらに分離する必要があった。従って、第一カラムHからの塔頂生成物H-I Iを第二垂直分割型カラムJに仕切りの領域に導入した。

【0046】

カラムJからの缶出物J-I I Iは、4, 4'-MDI (0.43 kg/h)であり、これから、2, 2'-MDIを除去し、またこれは、異性体含有量に対して1重量%の2, 4'-MDIを含んでいた。サイドストリームJ-I Vは0.05重量%の2, 2'-MDI、55重量%の2, 4'-MDI及び45重量%の4, 4'-MDIの組成を有した。2, 2'-MDIは、組成が23.5重量%の2, 2'-MDI、75重量%の2, 4'-MDI及び1.5重量%の4, 4'-MDIの塔頂生成物(ストリームJ-I I, 0.15 kg/h)によって系から排出された。

10

【0047】

垂直分割型カラムJにおける塔頂の圧力は6ミリバールであった。留出物の排出点における還流は21:1であり、一方でサイドストリームの排出点においては1.4:1であった。精留領域及び缶出液領域は各8分離段を有した。前分留領域は8分離段を上、20分離段を下に有した。主分留領域は22分離段を上、6分離段を下に有した。垂直分割型カラムJにおいて用いた物質交換部材は500 m²/m³の比表面積を有する織物繊維製品充填物であった。液体の67重量%を前分留領域に導き、33重量%を主分留領域に導いた。

20

【0048】

本発明は、説明目的で先に詳細に記述したが、そのような詳細は専らそのような目的のためだけであること及び請求項によって制限され得ることを除いて本発明の範囲及び概念から逸脱することなく当業者によって変更が行われ得ることが理解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】図1は、垂直分割型カラム(divided-wall column)を用いる本発明の方法の第一態様のダイアグラムである。

【図2】図2は、第一段階において常套の蒸留塔が用いられ、そして第二段階において垂直分割型カラムが用いられる本発明の方法の第二態様のダイアグラムである。

30

【図3】図3は、二つの蒸留段階の各々において垂直分割型の蒸留塔が用いられる本発明のもう一つの態様のダイアグラムである。

【図 1】

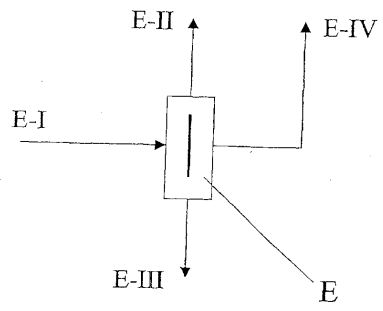


Fig. 1

【図 2】

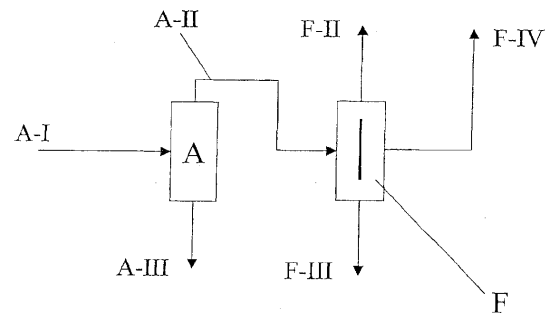


Fig. 2

【図 3】

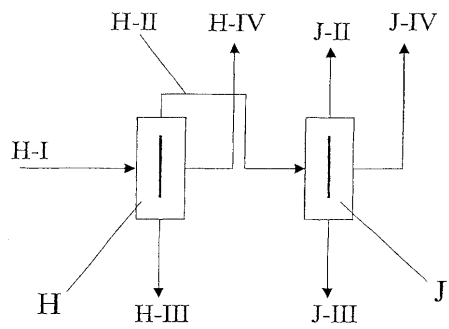


Fig. 3

フロントページの続き

(74)代理人 100107180

弁理士 玄番 佐奈恵

(72)発明者 ハンスーペーター・シャル

ドイツ連邦共和国デー 4 1 5 3 9 ドルマゲン、ゲーテシュトラッセ 6 アー番

(72)発明者 ウルリッヒ・ヴォルフ

ドイツ連邦共和国デー 4 7 6 4 7 ケルケン、ザンクトーバルバラーヴェーク 4 デー番

(72)発明者 ベルント・テレン

ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 7 3 レーフェルクゼン、クリスティアンーヘスーシュトラッセ 6
5 番

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特開昭 5 8 - 0 9 0 5 4 0 (J P, A)

特開昭 5 0 - 0 3 5 1 4 2 (J P, A)

特開昭 5 3 - 0 0 9 7 5 0 (J P, A)

特開平 0 5 - 1 6 3 2 3 1 (J P, A)

特開平 1 1 - 3 1 4 0 0 2 (J P, A)

特開 2 0 0 0 - 1 4 0 5 0 1 (J P, A)

特開平 0 9 - 2 9 9 7 0 2 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 2 6 3 / 2 0

C 0 7 C 2 6 5 / 1 4