



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102245565 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 31

(21) 申请号 200980150606. 0

007C 265/14 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 10. 08

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

08166624. 0 2008. 10. 15 EP

CN 101205197 A, 2008. 06. 25, 权利要求 1、7、10, 说明书第 6 页倒数第 2 段至第 7 页第 1 段.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

审查员 汪泉

2011. 06. 15

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/EP2009/063071 2009. 10. 08

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02010/043532 DE 2010. 04. 22

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 T·马特科 C·诺斯克

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

公司 11285

代理人 苏萌 钟守期

(51) Int. Cl.

007C 263/10 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

制备异氰酸酯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过相应的胺和光气在气相中——任选地在惰性介质的存在下——反应制备异氰酸酯的方法,其中首先在反应器中将所述胺和所述光气混合并转化为异氰酸酯,并在骤冷室中通过加入骤冷介质将包含异氰酸酯和氯化氢并且离开反应器的反应气体骤冷冷却。当所述骤冷介质加入骤冷室中时,骤冷介质具有高于所述反应气体的冷凝温度或凝华温度的温度。

1. 一种通过相应的胺和光气在气相中反应——如果合适的话在惰性介质的存在下——制备异氰酸酯的方法,其中首先在反应器中将所述胺和所述光气混合并转化为异氰酸酯,并在骤冷空间中通过加入骤冷介质将其中包含异氰酸酯和氯化氢并且离开反应器的反应气体骤冷冷却,其中加入骤冷空间的骤冷介质具有高于所述反应气体的冷凝温度或凝华温度的温度,骤冷介质的蒸发吸收的热量导致反应气体的冷却。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述胺和所述光气在气相中反应。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述胺和所述光气以气态形式加入。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述骤冷介质通过至少一个喷嘴加入。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述骤冷介质是任选地被卤素取代的烃。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述骤冷介质选自一氯苯、二氯苯、三氯苯、己烷、苯、1,3,5-三甲苯、硝基苯、苯甲醚、氯甲苯、邻二氯苯、间苯二甲酸二乙酯、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲苯、氯萘、十氢化萘和甲苯。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述骤冷介质以高于所述反应气体的冷凝温度的温度以液体形式加入。

8. 权利要求 1 的方法,其中所述骤冷介质在所述骤冷空间内的条件下具有低于所述反应气体的冷凝温度的沸腾温度,并且将所述骤冷介质的进料管中的压力相对于骤冷空间内的压力提高,从而防止所述骤冷介质在加入到骤冷空间前蒸发。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述骤冷介质在进料条件下具有高于所述反应气体的冷凝温度的沸腾温度。

10. 权利要求 1 的方法,其中所述骤冷介质在 1 至 20 巴的范围内的压力下加入。

11. 权利要求 1 的方法,其中所述骤冷介质在加入后立即减压,从而将骤冷介质的温度降低至低于所述反应气体的冷凝温度。

12. 权利要求 1 的方法,其中所述骤冷介质在加入所述骤冷空间后至少部分地蒸发。

13. 权利要求 1 的方法,其中所述骤冷后进行冷却反应气体的其他阶段。

14. 权利要求 13 的方法,其中在所述骤冷后进行的至少一个冷却反应气体的阶段是进一步的骤冷。

制备异氰酸酯的方法

[0001] 本发明涉及通过将相应的胺和光气在气相中反应——如果合适的话在惰性介质存在下——制备异氰酸酯的方法，其中首先在反应器中将胺和光气混合并转化为异氰酸酯，并在骤冷空间中通过加入骤冷介质将其中包含异氰酸酯和氯化氢并且离开反应器的反应气体骤冷冷却。

[0002] 通过对相应的胺进行光气化的异氰酸酯的制备原则上可通过液相或气相光气化实现。气相光气化的显著在于需要更高的选择性、更低的有毒光气滞留量和降低的能量用量。

[0003] 在气相光气化中，将各自为气态的包含胺的反应物流和包含光气的反应物流混合。所述胺和所述光气反应释放出氯化氢 (HCl) 从而得到相应的异氰酸酯。所述包含胺的反应物流通常以液相存在并且必须与与所述包含光气的物流混合前将其蒸发和任选地使其过热。

[0004] 在气相中制备异氰酸酯的相应的方法描述于例如 EP-A 1 319 655 或 EP-A 1555 258 中。

[0005] 为了防止其他反应，必须在该反应的终点之后迅速地将反应混合物冷却。为此，例如使用了液体骤冷。这种液体骤冷描述于例如 EP-A 1 403 248 中或 DE-A 10 2006 058 634 中。用于冷却的骤冷介质具有在 50 至 200°C 范围内的温度。喷入的液体流使所述反应气体迅速冷却至通常在 100 至 200°C 之间的温度。这样形成了具有富含异氰酸酯的液相和低异氰酸酯含量的气相的两相混合物。然后将这两相送至普通的分离阶段或者任选地独立的分离阶段，例如一方面用于氯化氢和光气的分离的蒸馏阶段、另一方面用于分离异氰酸酯的阶段。

[0006] 然而，已知的骤冷设备的缺点是所述骤冷设备的壁（尤其是接近骤冷介质源的壁）具有低于所述反应气体的冷凝点或凝华点的温度。因此，部分反应气体可早在这些点时就冷凝或凝华了。这种冷凝物或凝华物在这些点具有相当高的停留时间并且可进行对整个方法的选择性具有不利影响的其他反应。

[0007] 此外，所述反应气体的冷凝或凝华可堵塞添加骤冷介质所通过的喷嘴。此外，在骤冷空间内还可形成壁沉积物。

[0008] 因此本发明的目的是提供一种通过将相应的胺和光气反应来制备异氰酸酯的方法，其中防止了反应气体在骤冷介质加入点的区域内冷凝或凝华。

[0009] 通过将相应的胺和光气在气相中——如果合适的话在惰性介质存在下——反应制备异氰酸酯的方法来实现该目的，其中首先在反应器中将胺和光气混合并转化为异氰酸酯，并且在骤冷空间中通过添加骤冷介质将其中包含异氰酸酯和氯化氢并且离开反应器的反应气体骤冷冷却。加入骤冷空间的骤冷介质具有高于所述反应气体的冷凝温度或凝华温度的温度。

[0010] 高于所述反应气体的冷凝温度或凝华温度的骤冷介质的温度防止反应气体在骤冷介质的加入位置或骤冷空间的壁上的骤冷介质加入区域中冷凝或凝华。用这样的方法，可防止用于骤冷介质的加入点变堵塞。骤冷设备的清洗间隔可被延长。

[0011] 为了制备异氰酸酯,优选地首先将光气和胺加入到混合区,在所述混合区内将胺和光气混合得到反应混合物。随后,将所述反应混合物加入到反应器中,在所述反应器中实现向异氰酸酯的转化。在反应器中的胺和光气的转化是在气相中实现的。为此,反应器中的压力优选地在 0.3 至 3 巴绝对压力的范围内,更优选地在 0.8 至 3.0 巴绝对压力的范围内。温度优选地在 250 至 500°C 的范围内,尤其是在 300 至 480°C 的范围内。

[0012] 为了能够在气相中进行该反应,还优选以气态形式加入胺和光气。为此,所述胺优选具有在 200 至 400°C 范围内的温度。加入的胺的压力优选地在介于 0.05 和 3 巴绝对压力之间的范围内。加入的光气的温度优选地在 250 至 450°C 的范围内。为此,通常在加入前以本领域的技术人员已知的方式将光气加热。

[0013] 为了加热光气和胺并且为了同时蒸发胺,使用例如电加热器或使用燃料燃烧的直接或间接加热。所使用的燃料通常为燃料气体,例如天然气。凭借胺的沸腾温度的降低,也可例如通过蒸汽进行加热。本发明中根据胺的沸腾温度选择所述蒸汽的压力。所述蒸汽的合适的蒸汽压为例如在 40 至 100 巴的范围内。这导致所述蒸汽的温度在 250 至 311°C 的范围内。

[0014] 一般而言,必须在多个阶段中将所述胺加热至反应温度。一般而言,为此目的首先将胺预先加热,然后蒸发,然后使其过热。一般而言,蒸发占据最长的停留时间并因此导致胺的分解。为了将这种分解最少化,在较低的温度下蒸发、例如通过较低的压力来发生是有利的。为了在蒸发后将蒸发的胺过热至反应温度,使用蒸汽加热一般是不够的。因此,为了过热化通常使用电加热器或通过燃料燃烧进行的直接或间接加热。

[0015] 与胺的蒸发相反,通常在显著较低的温度下蒸发光气。为此目的,通常可使用蒸汽蒸发光气。然而,通常也可仅通过电加热或通过燃料燃烧进行的直接或间接加热来对光气进行所必需的将其加热至反应温度的过热化。

[0016] 为了防止在混合区的区域内反应或者为了降低反应速率,有利的是在混合区实现湍流,以便实现迅速混合。此外,有利的是保持混合区内的温度低于实际反应温度并且在混合区和反应器之间将反应混合物加热至反应温度。为此,可在混合区和反应器之间使用例如扩散器(diffuser)。

[0017] 用于将胺光气化从而制备异氰酸酯的反应器是本领域的技术人员已知的。一般而言,所使用的反应器是管状反应器。在反应器中,胺与光气反应得到相应的异氰酸酯和氯化氢。通常,以过量的方式加入光气,使得在反应器中形成的反应气体除了形成的异氰酸酯和氯化氢外还包含光气。

[0018] 可用于制备异氰酸酯的胺是一元胺、二胺、三胺或更高官能度的胺。优选使用一元胺或二胺。根据所用的胺,获得相应的单异氰酸酯、二异氰酸酯、三异氰酸酯或更高官能度的异氰酸酯。优选通过本发明的方法来制备单异氰酸酯或二异氰酸酯。

[0019] 胺和异氰酸酯可为脂族的、脂环族的(cycloaliphatic)或芳族的。

[0020] 脂环族异氰酸酯是包含至少一个脂环族环系统的那些。

[0021] 脂族异氰酸酯是仅具有键合到直链或支链上的异氰酸酯基团的那些。

[0022] 芳族异氰酸酯是具有至少一个键合到至少一个芳族环系统的异氰酸酯基团的那些。

[0023] 在下文中使用的术语“脂(环)族异氰酸酯”是指脂环族和/或脂族异氰酸酯。

[0024] 芳族单异氰酸酯和二异氰酸酯的实例优选地是具有 6 至 20 个碳原子的那些,例如异氰酸苯基酯、单体 2,4'-和 / 或 4,4'-亚甲基二(异氰酸苯基酯)(MDI)、2,4-和 / 或 2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)和 1,5-或 1,8-萘二异氰酸酯(NDI)。

[0025] 优选的脂(环)族二异氰酸酯是具有 4 至 20 个碳原子的那些。

[0026] 通常的脂(环)族二异氰酸酯的实例是脂族二异氰酸酯,例如 1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯(1,6-二异氰酰基己烷)、1,8-八亚甲基二异氰酸酯、1,10-十亚甲基二异氰酸酯、1,12-十二亚甲基二异氰酸酯、1,14-十四亚甲基二异氰酸酯、1,5-二异氰酰基戊烷、新戊烷二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯的衍生物、四甲基苯二甲撑二异氰酸酯(TMXDI)、三甲基己烷二异氰酸酯或四甲基己烷二异氰酸酯、和 3(或 4),8(或 9)双(异氰酰基甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷异构体混合物;和脂环族二异氰酸酯,例如 1,4-、1,3-或 1,2-二异氰酰基环己烷、4,4'-或 2,4'-二(异氰酰基环己基)甲烷、1-异氰酰基-3,3,5-三甲基-5-(异氰酰基甲基)环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯)、1,3-或 1,4-双(异氰酰基甲基)环己烷、2,4-或 2,6-二异氰酰基-1-甲基环己烷。

[0027] 优选 1,6-二异氰酰基己烷、1-异氰酰基-3,3,5-三甲基-5-(异氰酰基甲基)环己烷、4,4'-二(异氰酰基环己基)甲烷和甲苯二异氰酸酯异构体混合物。特别优选 1,6-二异氰酰基己烷、1-异氰酰基-3,3,5-三甲基-5-(异氰酰基甲基)环己烷、和 4,4'-二(异氰酰基环己基)甲烷。

[0028] 用于本发明的方法从而反应得到相应的异氰酸酯的胺是以下的那些:其中胺、相应的中间体和相应的异氰酸酯在所选择的反应条件下以气体形式存在。优选以下的胺:所述胺在反应期间在反应条件下分解最多 2mol% 的程度,更优选地分解最多 1mol% 的程度并且最优选地分解最多 0.5mol% 的程度。本发明中特别合适的胺尤其是基于具有 2 至 18 个碳原子的脂族或脂环族烃的二胺。其实例是 1,6-二氨基己烷、1,5-二氨基戊烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨基甲基环己烷(IPDA)和 4,4-二氨基二环己基甲烷。优选使用 1,6-二氨基己烷(HDA)。

[0029] 就本发明的方法而言,同样可使用可转化为气相且没有明显分解的芳族胺。优选的芳族胺的实例是甲苯二胺(TDA),其作为 2,4 或 2,6 异构体或者它们的混合物,例如其为 80 : 20 至 65 : 35(mol/mol) 的混合物;二氨基苯、2,6-二甲代苯胺、萘二胺(NDA)和 2,4'-或 4,4'-亚甲基(二苯基二胺)(MDA)或它们的异构体混合物。其中优选二胺,特别优选 2,4-和 / 或 2,6-TDA 或 2,4'-和 / 或 4,4'-MDA。

[0030] 为了制备单异氰酸酯,同样可使用脂族、脂环族或芳族胺,通常为一元胺。优选的芳族一元胺尤其是苯胺。

[0031] 在气相光气化中,期望的是在反应过程中存在的化合物,即反应物(胺和光气)、中间体(尤其是作为中间体而形成的单氨基甲酰氯或二氨基甲酰氯)、最终产物(异氰酸酯)、和任何计量加入的惰性化合物,在所述反应条件下留在气相中。如果这些或其他组分要从气相中沉积在例如反应器壁或其他设备部件上,则这些沉积物可能不期望地改变热传递或经过受影响的部件的流动。这对由游离的氨基基团和氯化氢形成的胺的盐酸盐的出现而言是尤其正确的,这是因为所得到的胺的盐酸盐容易沉淀并且很难进行再蒸发。

[0032] 除了使用管状反应器外,还可使用基本上立方形的反应空间,例如板型反应器(plate reactor)。也可使用反应器的任何期望的其他横截面形状。

[0033] 为了防止副产物的形成,优选以过量的形式提供光气。为了仅提供反应所需的胺的比例,可将胺与惰性气体混合。对于给定的用于胺和光气的进料口的几何形状,可使用胺中惰性气体的比例来调节所供给的胺的量。可加入的惰性介质是在反应室中以气体形式存在并且不与在反应过程中存在的化合物反应的那些。所用的惰性介质可为例如氮,惰性气体诸如氦或氩,芳香族化合物诸如氯苯、邻二氯苯、甲苯、二甲苯、氯萘、十氢化萘、二氧化碳或一氧化碳。然而,优选使用氮和 / 或氯苯作为惰性介质。

[0034] 然而,或者也可例如为了避免光气太大过量而将惰性介质加入光气。

[0035] 一般而言,惰性介质加入量为使得惰性介质与胺或与光气的气体体积比小于 0.0001 至 30,优选小于 0.01 至 15 并且更优选小于 0.1 至 5。

[0036] 为了减少或防止不良副产物的形成,并且也为了抑制所形成的异氰酸酯的分解,在反应后立即将反应气体在骤冷空间中冷却。为此,加入优选为液体的骤冷介质,所述骤冷介质通过蒸发吸收热量并且导致反应气体的快速冷却。

[0037] 为了防止反应产物或反应副产物在加入骤冷介质的区域冷凝——所述冷凝可因此导致例如骤冷介质加入点的堵塞,根据本发明加入的骤冷介质具有高于反应气体冷凝或凝华温度的温度。

[0038] 优选地通过至少一个喷嘴加入所述骤冷介质。更优选地,通过至少两个喷嘴加入所述骤冷介质,所述喷嘴优选地在相同的轴向位置的圆周方向上均匀分布。这可实现骤冷介质的均匀加入。

[0039] 高于反应气体的冷凝温度或凝华温度的骤冷介质的温度防止加入位置(尤其是喷嘴还有骤冷空间的壁)冷却至低于所述冷凝或凝华温度的温度。因此,防止部分反应气体在壁或喷嘴上沉淀、冷凝或凝华,所述沉淀、冷凝或升华导致喷嘴的堵塞或壁的污染。

[0040] 所加入的为了冷却反应气体的合适的骤冷介质原则上为任何需要的液体,所述液体对于反应气体中存在的组分是惰性的。然而,优选使用任选被卤素取代的烃作为骤冷介质。所述骤冷介质更优选地选自一氯苯、二氯苯、三氯苯、己烷、苯、1,3,5-三甲苯、硝基苯、苯甲醚、氯甲苯、邻二氯苯、间苯二甲酸二乙酯、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲苯、氯萘、十氢化萘和甲苯。非常特别优选使用一氯苯作为骤冷介质。

[0041] 然而,除了任选被卤素原子取代的烃外,合适的骤冷介质也可例如为异氰酸酯。

[0042] 尤其通过加入细雾化形式的骤冷介质实现迅速冷却。结果,所述骤冷介质具有大的表面积并且可迅速地吸收热量并且因此将反应气体冷却。

[0043] 根据本发明,以具有高于反应气体的冷凝温度的温度的液体形式加入骤冷介质。为了防止骤冷介质的过早蒸发,可能必须将进料管中的压力相对于骤冷空间内的压力提高。对骤冷空间的压力的减压可通过喷嘴自身或者其他合适的控制单元来实现。骤冷介质的减压以及和热反应气体的混合实现骤冷介质的加热和 / 或部分或完全的蒸发。在该过程中吸收的热量导致反应气体的冷却。

[0044] 尤其是在骤冷空间内的条件下使用具有低于反应气体的冷凝温度的沸腾温度的骤冷介质的情况下,将进料管中的压力相对于骤冷空间中的压力提高,以便防止骤冷介质在加入到骤冷空间前蒸发。

[0045] 加入骤冷介质时的压力优选地在 1 至 20 巴的范围内,更优选地在 1 至 10 巴的范围内并且尤其在 1 至 8 巴的范围内。

[0046] 在本发明的一个实施方案中,可在骤冷后进行用于冷却反应气体的其他阶段。在单独的冷却阶段,在每种情况下将反应气体进一步冷却,直至获得需要的最终温度,在该温度下将反应气体输送至例如后续的处理。

[0047] 在一个实施方案中,在骤冷后的至少一个冷却反应气体的阶段是进一步骤冷。

[0048] 例如,可将离开骤冷阶段和之后可能的冷却阶段的反应气体用溶剂优选地在高于 130℃ 的温度下洗气。合适的溶剂是例如也可用作骤冷介质的相同物质。

[0049] 在所述洗气中,选择性地将异氰酸酯转移到洗气溶液中。随后,优选地通过精馏将残留的气体和所得到的洗气溶液分离成异氰酸酯、溶剂、光气和氯化氢。

[0050] 优选地将离开反应器的气体混合物在洗气塔中通过在惰性溶剂中冷凝从而将形成的异氰酸酯从气态的气体混合物中除去而进行洗气,而过量的光气、氯化氢和——如果合适的话——惰性介质以气态形式通过后处理设备。优选保持所述惰性溶剂的温度高于与胺对应的氨基甲酰氯在所选择的洗气介质中的溶解温度。更优选地保持所述惰性溶剂的温度高于与胺对应的氨基甲酰氯的熔融温度。

[0051] 可在本领域的技术人员已知的任何需要的设备中进行洗气。例如,搅拌容器或其他常规设备是合适的,例如塔或混合沉降 (mixer-settler) 设备。

[0052] 通常如例如 WO-A-2007/028715 中描述的将离开反应器的反应气体洗气和后处理。

实施例

[0053] 在制备异氰酸酯的装置中,约 1.8kg/h 的 TDA 被光气化。在反应器中形成的 15.95kg/h 的反应气流具有 458℃ 的温度并且包含 15.7 重量%的 TDI、71.2 重量%的光气和 13.1 重量%的 HCl。反应气体的露点是 183℃。在骤冷设备中用一氯苯将反应气体冷却。为此,将用作骤冷介质的一氯苯以液体形式在 6 巴的压力下加热至 200℃ 然后通过喷雾喷嘴供给到骤冷空间。骤冷空间中的压力为 2 巴绝对压力。骤冷空间中设置的混合温度为约 157℃。获得了具有约 64 重量% TDI 含量的约 2.15kg/h 富含 TDI 的液体、和具有大约 3.3 重量% TDI 含量的 33.8kg/h 的低 TDI 含量的气相。

[0054] 由于与反应气体的 183℃ 的冷凝温度相比,骤冷介质的进料温度为 200℃,可防止部分反应气体过早的冷凝并且因此防止在骤冷介质的进料区域内沉积物的形成。