

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第6072061号  
(P6072061)

(45) 発行日 平成29年2月1日(2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日(2017.1.13)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 263/10 (2006.01)

C O 7 C 263/10

C O 7 C 265/14 (2006.01)

C O 7 C 265/14

請求項の数 20 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2014-542889 (P2014-542889)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成24年11月28日 (2012.11.28)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2015-501806 (P2015-501806A)		ア
(43) 公表日	平成27年1月19日 (2015.1.19)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/073809		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02013/079517		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成25年6月6日 (2013.6.6)	(74) 代理人	100100354
審査請求日	平成27年11月25日 (2015.11.25)		弁理士 江藤 聡明
(31) 優先権主張番号	11191097.2	(72) 発明者	マトケ, トルシュテン
(32) 優先日	平成23年11月29日 (2011.11.29)		ドイツ, 67251 フラインスハイム、
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ライプツェルトシュトラッセ 14デー
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 気相における各アミンのホスゲン化によるイソシアネートの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イソシアネートを、流動床反応器（R）中で、対応するアミンのホスゲン化によって製造する方法であって、

ホスゲンを含有するガス流（1）を、流動化ガスとして使用し、前記ガス流は浮遊状態の不活性固体を保持し、且つ

アミンを含有する液体流（2）を、前記流動床反応器に供給する直前に、流動床反応器の操作条件下の前記アミンの沸点より少なくとも1 低く、最大で36 低い温度に予熱した後に、前記流動床に供給し、

前記アミンを部分的又は完全に気化し、前記ホスゲンと反応させることで、対応するイソシアネートを含む反応ガス混合物を得て、前記反応ガス混合物を前記流動床反応器（R）から取り出すことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記流動床反応器（R）が、垂直の長手方向軸を有する回転対称の装置である請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記流動床反応器（R）が、主に円筒形の装置である請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

前記ホスゲン含有ガス流（1）が、ホスゲン含有ガス流の総質量に基づいて50～100質量%のホスゲンを含む、前記ガス流（1）を、前記流動床反応器に供給する前に、流

10

20

動床反応器（Ｒ）の操作条件（圧力）下の前記アミンの気化温度より、少なくとも５ 高い温度に加熱する請求項１～３のいずれか１項に記載の方法。

【請求項５】

アミン含有液体流（２）が、アミン含有液体流の総質量に基づいて５０～１００質量％のアミンを含み、前記液体流（２）を、前記流動床反応器に供給する直前に、流動床反応器の操作条件下の前記アミンの沸点より、少なくとも５ 低く、最大で３６ 低い温度に予熱する請求項１～４のいずれか１項に記載の方法。

【請求項６】

前記反応ガス混合物及び前記不活性固体を含む混合物が、前記反応器（Ｒ）の上部領域において、前記流動床反応器（Ｒ）から流出し、分離工程へ移動する請求項１～５のいずれか１項に記載の方法。

10

【請求項７】

前記反応ガス混合物及び前記不活性固体への分離工程が、サイクロン及びフィルターからなる群から選択される１種以上の装置中で実施される請求項６に記載の方法。

【請求項８】

分離される前記反応ガス混合物において、使用された前記アミン基の５０～１００％が反応されている請求項１～７のいずれか１項に記載の方法。

【請求項９】

前記反応ガス混合物を、続く滞留時間反応器へ供給し、前記アミン基の完全な反応を達成する請求項１～８のいずれか１項に記載の方法。

20

【請求項１０】

前記反応ガス混合物を、直接又は間接的な熱伝達による１段以上の段階において冷却し、且つ冷却工程の間に、任意に液相が凝縮される請求項１～９のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１１】

前記固体を、前記流動床の下部へ、部分的又は完全に再循環する請求項１～１０のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１２】

前記固体を、部分的又は完全に後処理し、且つ後処理した固体を、部分的又は完全に前記流動床反応器（Ｒ）へ再利用する請求項１～１１のいずれか１項に記載の方法。

30

【請求項１３】

前記不活性固体が、すべての反応物質及び反応生成物に対して不活性である材料である請求項１～１２のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１４】

前記不活性固体の平均粒径が、 $20\ \mu\text{m}$ ～ $2000\ \mu\text{m}$ の範囲である請求項１～１３のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１５】

使用される前記アミンが、ジアミンである請求項１～１４のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１６】

使用される前記アミンが、トリレンジアミンの異性体混合物である請求項１～１４のいずれか１項に記載の方法。

40

【請求項１７】

前記アミン含有及び／又はホスゲン含有供給流を、不活性成分で希釈する請求項１～１６のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１８】

前記アミン含有及び／又はホスゲン含有供給流を、窒素で希釈する請求項１～１６のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１９】

前記アミンを含有する液体流を、単一流体又は二流体ノズルとして構成される１個以上

50

のノズルによって、二流体ノズルの場合は、ホスゲン含有ガスである噴霧化ガスとともに、前記流動床に供給する請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 20】

噴霧化ガスとしてホスゲン含有ガスを用いる場合に、前記二流体ノズルを、外部混合するように構成する請求項 19 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イソシアネートを、対応するアミンのホスゲン化によって製造する方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

ホスゲン化は、これまでイソシアネート合成の工業界において、最も広く使用される方法である。イソシアネート、特にジイソシアネートは、ポリウレタン工業化における出発物質として、主に使用される。

【0003】

既知の方法において、一般にホスゲン化は液相中で実施される。

【0004】

気相ホスゲン化は液相ホスゲン化に勝る多くの利点を有しているので、より新しい方法では、ホスゲン化は気相中で実施される。

20

【0005】

液相ホスゲン化において、アミン塩酸塩は、使用されるアミンとホスゲン化で除去される塩酸との反応の結果、固体として沈殿する。アミン塩酸塩はまた、さらにホスゲンと反応し、目的生成物のイソシアネートを形成するが、これは固体を含む遅い反応であり、二次的反応、特にアミン塩酸塩と目的生成物のイソシアネートとの尿素を形成する反応の発生の増加につながる。

【0006】

一方、気相ホスゲン化においては、副生成物の形成を有意により少量にし、それに応じて生成物の収率をより高くできるように、アミンとアミン塩酸塩との平衡は、大きくアミン側にある。さらに、毒性のホスゲンの滞留は、液相ホスゲン化よりも気相ホスゲン化の方が低い。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、気相ホスゲン化は、液相ホスゲン化に比べてプロセス工学の観点から、著しく要求が厳しい。特に、アミンが非常に速やかに気化されなければならないため、アミン、及び形成されたイソシアネートの分解の危険性は非常に大きい。この目的のため、非常に大きい比表面積が必要とされる。さらに、高温領域において、非常に短い、規定された滞留時間が反応の間確保されなければならない、且つ生成物の混合物は反応後、非常に急速に冷却されなければならない。

40

【0008】

本発明の目的は、イソシアネートを、気相における対応するアミンのホスゲン化によって製造する方法であって、上記課題を克服する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的は、イソシアネートを、流動床反応器中で、対応するアミンのホスゲン化によって製造する方法であって、ホスゲンを含有するガス流を、流動化ガスとして使用し、前記ガス流は浮遊状態の不活性固体を保持し、且つアミンを含有する液体流を、前記流動床に供給し、前記アミンを部分的又は完全に気化し、前記ホスゲンと反応させることで、対応するイソシアネートを含む反応ガス混合物を得て、前記反応ガス混合物を前記流動床反

50

応器から取り出すことを特徴とする方法によって達成される。

【0010】

本発明によると、出発物質のアミンが、液体状態で流動床中に噴霧される結果として、前記アミンが、前記流動床を形成する前記不活性固体上に沈着する危険性が低くなるように、非常に速やかに気化及び過熱される。不活性固体は放出することができ、どのような沈着物も燃焼除去することができる。

【0011】

本方法は、ホスゲン化反応自体の反応の熱を利用するので、既知の方法において、気相ホスゲン化から反応混合物の急冷によって失われていた、非常に高価な高温エネルギーは、出発物質を気相ホスゲン化の操作温度へ上げるために生じるところで利用される。さらに、対応する熱交換器もまた、節約されるか、又はより小型化することができる。

10

【0012】

気相ホスゲン化において放出された反応熱は、前記流動床中の循環によって、供給流の加熱、気化又は過熱のための領域に輸送される。

【0013】

本発明の方法を流動床中で実施することの更なる有利な点は、反応混合物の断熱温度の上昇、及びこのように高い反応混合物の出口温度を回避できることである。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】熱統合して本発明の方法を実施する、好ましい方法のフロー図を示す。

20

【図2】循環流動床を有する反応器の好ましい実施形態を概略的に示す。

【図3】図2に対応する循環流動床の設定における実施例の、ライザー (riser) における温度プロファイルを概略的に示す。

【発明を実施するための形態】

【0015】

流動床反応器は、好ましくは、垂直の長手方向軸を有する回転対称の装置である。流動床反応器は、さらに好ましくは、主に円筒形の装置である。

【0016】

出発物質のホスゲンを含む、及び流動床反応器における流動化ガスとして使用される、両方のホスゲン含有ガス流は、好ましくは、前記流動床反応器に供給される前に、流動床反応器の操作条件下の前記アミンの気化温度より、少なくとも5 高い温度に加熱される。

30

【0017】

前記ホスゲン含有ガス流は、好ましくは、ホスゲン含有ガス流の総質量に基づいて50 ~ 100質量%のホスゲンを、好ましくはホスゲン含有ガス流の総質量に基づいて75 ~ 100質量%のホスゲンを、さらに好ましくはホスゲン含有ガス流の総質量に基づいて90 ~ 99.9質量%のホスゲンを含む。

【0018】

流動床に供給されるアミン含有液体流は、好ましくは流動床に供給される直前に、流動床反応器の操作条件下の前記アミンの沸点より、少なくとも1 低い、好ましくは少なくとも5 低い温度に予熱される。

40

【0019】

前記アミン含有液体流は、好ましくは、アミン含有液体流の総質量に基づいて50 ~ 100質量%のアミンを、さらに好ましくはアミン含有液体流の総質量に基づいて75 ~ 100質量%のアミンを、特にアミン含有液体流の総質量に基づいて90 ~ 99.99質量%のアミンを含む。

【0020】

本発明の方法において、対応するイソシアネートを形成する反応に使用されるアミンは、選択される反応条件下で、そのアミン、対応する中間体及び対応するイソシアネートが気体形態で存在するものである。反応条件下の反応時間中に、2モル%以下、さらに好ま

50

しくは1モル%以下、特に好ましくは0.5モル%以下の範囲まで分解するアミンが好ましい。ここで特に適切なアミンは、2～18子の炭素原子を有する脂肪族（又は脂環式）炭化水素に基づくアミン、特にジアミンである。例として、1,6-ジアミノヘキサン、1,5-ジアミノペンタン、1,3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1-アミノ-3,3,5-トリメチル-5-アミノメチルシクロヘキサン（IP-DA）、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンが挙げられる。1,6-ジアミノヘキサン（ヘキサメチレンジアミン、HDA）を使用することが好ましい。

#### 【0021】

本発明の方法において、大きな分解なしに気相中へ導入できる芳香族アミンを使用することも同様に可能である。好ましい芳香族アミンの例としては、トリレンジアミン（TDA）の2,4又は2,6異性体、又はそれらの、例えば80:20～65:35（モル/モル）の混合物等の混合物、ジアミノベンゼン、2,6-キシリジン、ナフチルジアミン（NDA）、2,4'-又は4,4'-メチレンジ（フェニルアミン）（MDA）又はそれらの異性体混合物が挙げられる。これらの中で、ジアミンが好ましく、特に2,4-及び/又は2,6-TDA、又は2,4'-及び/又は4,4'-MDAが好ましい。

#### 【0022】

モノイソシアネートを製造するため、脂肪族、脂環式又は芳香族アミン、通常モノアミンを使用することも同様に可能である。アニリンは芳香族モノアミンとして特に好ましい。

#### 【0023】

さらに、トリアミン又は高級アミンもまた、使用することができる。

#### 【0024】

気相ホスゲン化において、反応の過程で生じる化合物、即ち出発物質（アミン及びホスゲン）、中間体（特に中間体として形成される塩化カルバモイル及びアミン塩酸塩）、最終生成物（ジイソシアネート）及び導入される何れの不活性化化合物が、反応条件下で、その気相中に留まることが望ましい。これらの又は他の成分が、気相から、例えば反応器の壁又は装置の他の部品等に沈殿すると、これらの沈着は、熱伝達か、又は影響された部品を通る流れのいずれかを変える可能性がある。これは、容易に沈殿し、且つ再気化は極めて困難であることから、特に、遊離アミノ基及び塩化水素から形成されるアミン塩酸塩が当てはまる。

#### 【0025】

副生成物の形成を回避するため、ホスゲンが、好ましくは過剰に導入される。単に反応に必要なアミンの比率を導入するために、アミンを不活性ガスと混合することができる。アミン及びホスゲンのための所定の形状の供給口で導入されるアミンの量は、アミン中の不活性ガスの比率で設定できる。添加し得る不活性媒体（不活性成分ともいう）は、反応空間において、気体形態で存在し、且つ反応過程において生じる化合物と反応しないものである。不活性媒体として、例えば、窒素、ヘリウム又はアルゴン等の希ガス、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、トルエン、キシレン、クロロナフタレン、デカヒドロナフタレン等の芳香族化合物、二酸化炭素又は一酸化炭素を使用することが可能である。不活性媒体として、窒素及び/又はクロロベンゼンを使用することが好ましい。

#### 【0026】

しかしながら、別の方法として、例えばホスゲンが過剰に大過剰になることを回避するため、不活性媒体、好ましくは窒素を、ホスゲンに混合することも可能である。

#### 【0027】

一般に、不活性媒体は、不活性媒体のアミン又はホスゲンに対する気体体積の比が、<0.0001～30、好ましくは<0.01～15、特に好ましくは<0.1～5になる量で添加される。

#### 【0028】

有利な実施形態において、本方法は、前記反応ガス混合物及び前記不活性固体を含む混

10

20

30

40

50

合物が、前記反応器の上部領域において、前記流動床反応器から流出し、分離工程へ移動する。

【0029】

前記反応ガス混合物及び前記不活性固体への分離工程は、好ましくは、サイクロン及びフィルターからなる群から選択される1種以上の装置中で実施される。

【0030】

分離される前記反応ガス混合物において、使用された前記アミン基の好ましくは、50～100%が、さらに好ましくは75～100%が、特に好ましくは90～100%が反応されている。

【0031】

前記反応ガス混合物は、有利には、前記アミン基の完全な反応を達成するため、続く滞留時間反応器へ供給される。

【0032】

また、前記反応ガス混合物は、有利には、直接又は間接的な熱注入による1段以上の段階において冷却され、且つ冷却工程の間に、任意に液相が凝縮されても良い。

【0033】

分離された固体は、有利には、前記流動床の下部へ、部分的又は完全に再循環させることができる。

【0034】

好ましくは、前記固体は、特に第二の流動床中で、部分的又は完全に後処理され (work ed up)、且つ後処理された固体は、好ましくは部分的又は完全に前記流動床反応器へ再利用される。後処理された固体は、特に好ましくは、前記固体上の炭素含有沈着物の燃焼除去によって本質的に生じている。

【0035】

前記不活性固体は、好ましくは、すべての反応物質及び反応生成物に対して不活性である材料、好ましくは無機材料、さらに好ましくは $\text{SiO}_2$ 又は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、特に $\text{Al}_2\text{O}_3$ である。

【0036】

前記不活性固体の平均粒径は、特に $20\text{ }\mu\text{m}$ ～ $2000\text{ }\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ ～ $500\text{ }\mu\text{m}$ の範囲、特に好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ ～ $150\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。

【0037】

前記アミンを含有する液体流は、特に、単一流体又は二流体ノズルとして、好ましくは、二流体ノズルとして構成される1個以上のノズルによって、二流体ノズルの場合は、好ましくはホスゲン含有ガス、さらに好ましくは過熱アミン、不活性ガス、又はこれらの混合物である噴霧化ガスとともに、前記流動床に供給される。

【0038】

前記二流体ノズルは、噴霧化ガスとしてホスゲン含有ガスを用いる場合に、好ましくは外部混合するように構成される。

【0039】

二個以上のノズルが、アミンを含む液体流の供給するために使用される場合、これらは、有利には、装置の横断面にわたって均一に分布させることができる。

【0040】

以下に、本発明を、図面及び実施例を用いて説明する。

【0041】

具体的には：

図1は、熱統合して本発明の方法を実施する、好ましい方法のフロー図を示し、

図2は、循環流動床を有する反応器の好ましい実施形態を概略的に示し、及び

図3は、図2に対応する循環流動床の設定における実施例の、ライザー (riser) における温度プロファイルを概略的に示す。

【0042】

10

20

30

40

50

図において、同一の参照符号は、同一又は対応する特徴を意味する。

【0043】

図1は、熱統合して本発明の方法を実施する、好ましい方法のフロー図を示す。390に予熱されたホスゲン含有ガス流1が、概略的に描かれた流動床反応器R中へ導入される。例えば、トリレンジアミン含有流2は、4MPa(40bar)蒸気によって245に加熱され、続いてホスゲン化の反応混合物によって、301に加熱され、且つ液体状態のままである。続いて、流2が、流動床反応器中に噴霧される。トリレンジアミンの気化及びそのホスゲンとの反応は、流動床反応器中で約400の温度で生じる。ここで、放出された反応熱は、出発物質の気化及び加熱のために要求される熱に相当する。

【0044】

図2は、ライザーRI、サイクロンZ、再生器(regenerator)REとして気泡形成流動床、及びサイホンSを含む設定の循環流動床として構成された好ましい流動床反応器Rを示す。

【0045】

ホスゲン含有ガス流1及びトリレンジアミン含有流2、及び同様に固体8の不活性流は、その下端にてライザーRI中へ供給される。固体粒子/反応ガス混合物の流3は、ライザーRIの上端から下流のサイクロンZへ導入される。生成物流4は、サイクロンZから、オーバーフローして取り出され、循環固体を含む流5は底部にて取り出される。流5は、立て管を介して、再生器REとして機能する気泡形成流動床中へ導入される。オフガス流の流6は、再生器REの上部領域から放出される。

【0046】

循環不活性固体を含む流7は、再生器REから、その下部領域において取り出され、サイホンSを介してライザーRIの下部領域へ、流8として再利用される。

【0047】

立て管及びサイホンSは、不活性ガスの流9によって流動化され、このためストリッパーとして機能する。再生器REとして使用される気泡形成流動床は、同様に不活性ガスの流9を使用して操作することもでき、また、空気の流10を、不活性ガスの変わりに使用して操作することもできる。空気を使用して操作する場合、固体粒子上の炭素含有沈着物は、燃焼除去される。ライザーRIには、同様に不活性化をもたらすため、及び流動化を補うために不活性ガスを供給することができる。

【0048】

図3は、横軸に示される温度T( )及び縦軸に示されるライザーRの高さh(メートル)で、ライザーRIにおける特徴的な温度プロファイルを示す。

【実施例】

【0049】

実施例は、図2における概略図に対応する反応器に関する。

【0050】

ライザーRIにおける設備圧力は0.3MPa(3bar)(絶対圧力)であり、反応温度は400である。

【0051】

供給流は、1.8kg/hのトリレンジアミン(流2)及び9kg/hのホスゲン(流1)に設定する。ホスゲンは完全に気相中に導入し、トリレンジアミンは完全に液相中に導入する。

【0052】

ホスゲン(流1)及びトリレンジアミン(流2)を、2個の単一流体ノズルによって、ライザーRIの下部領域に導入する。別の方法として、ホスゲン(流1)及びトリレンジアミン(流2)を、二流体ノズルによってライザーRIの下部領域に導入することもできる。窒素(流9)は、流動化のために供給する。別の方法として、空気を流動化に使用することもできる。

【0053】

使用される不活性固体粒子は、 $65\text{ }\mu\text{m}$ のザウター径 (Sauter diameter)、及び  $1900\text{ kg/m}^3$  の見かけ密度、即ち、外面の幾何学的表面に基づいた不均一で多孔質の粒子の平均密度を有する。循環速度は、低温の実験 (cold experiments) に基づいて  $50\text{ kg/m}^3/\text{s}$  である。

【0054】

上記条件下で、ライザー R I 中のガス速度は、約  $2\text{ m/s}$  であり、ガスの滞留時間は、それに応じて 2 秒 (s) である。

【0055】

上記の実施例のためのライザー R I における特徴的な温度プロファイルを図 3 に示す。

【0056】

トリレンジアミンの、 $0.3\text{ MPa}$  ( $3\text{ bar}$ ) (絶対圧力) での沸点は約  $337^\circ\text{C}$  である。トリレンジアミンの気化が反応の前に発生し、ホスゲン及びトリレンジアミンを加熱及び気化するために  $295\text{ W}$  が要求され、 $1.5\text{ kJ/kg K}$  の不活性固体の  $C_p$  (定圧比熱) が要求される極端な前提の下で、少なくとも  $385^\circ\text{C}$  への局所的な温度低下が生じる。したがって、気化において、 $40\sim 70^\circ\text{C}$  への連続的な温度勾配が仮定され得る。ライザーにおける操作は、ライザーの下部領域においては気化が優位であり、ライザーの上部領域においては、反応が優位である。

【0057】

種々の温度のエネルギーバランスを、以下の表に示す。

【0058】

【表 1】

トリレンジアミン		ホスゲン		トリレンジアミンの目標温度への加熱及び気化	ホスゲンの目標温度への加熱	加熱力	
$T_{in}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$T_{out}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$T_{in}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$T_{out}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	加熱力 [W]	加熱力 [W]	総量 [W]	反応熱 [W]
332	400	400	400	295	0	295	295
336	350	314	350	233	65	297	295
313	338	313	338	252	45	296	295

【0059】

驚いたことに、 $400^\circ\text{C}$  の好ましい反応温度で、気化温度よりわずかに低い温度 (約  $5^\circ\text{C}$ ) でのトリレンジアミンの液体導入、及び反応温度へのガス流の予熱をした場合のエネルギーバランスは正確である。

10

20

30





---

フロントページの続き

- (72)発明者 クネーシェ, カルシュテン  
ドイツ、67150 ニーダーキルヒェン、アム ゲーテンブルネン 25
- (72)発明者 レール, ファネッサ ジモーネ  
ドイツ、68199 マンハイム、イム ロール 20

審査官 水島 英一郎

- (56)参考文献 特表2010-536912(JP, A)  
特開2005-126437(JP, A)  
特表2009-542770(JP, A)  
特開昭60-228450(JP, A)  
国際公開第02/040146(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C07C 263/10  
C07C 265/00