

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 263/20 (2006.01)

C07C 265/14 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380106780.8

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100569743C

[22] 申请日 2003.12.16

[21] 申请号 200380106780.8

[30] 优先权

[32] 2002.12.19 [33] DE [31] 10260092.9

[86] 国际申请 PCT/EP2003/014280 2003.12.16

[87] 国际公布 WO2004/056759 德 2004.7.8

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.20

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 A·韦尔弗特 H-J·帕拉斯

E·施特勒费尔

H-J·布兰克尔茨

[56] 参考文献

US 3471543 A 1969.10.7

US 3140305 A 1964.7.7

审查员 白帆

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

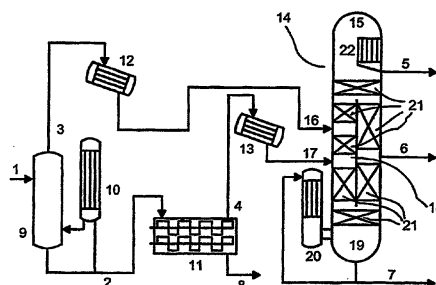
权利要求书 4 页 说明书 11 页 附图 2 页

[54] 发明名称

异氰酸酯的提纯方法

[57] 摘要

本发明涉及一种通过提纯来自异氰酸酯合成的产物流生产异氰酸酯的方法。



1. 一种提纯异氰酸酯的方法，其中

- a) 在包括至少一个理论塔板的蒸馏中将含有异氰酸酯、较高沸点组分、较低沸点组分和不可汽化残余物的粗异氰酸酯料流(1)分离成含有不可汽化残余物和异氰酸酯的子流(2)和含有异氰酸酯和低沸点成分的蒸气流(3)，含有不可汽化残余物和异氰酸酯的子流(2)与含有异氰酸酯和低沸点成分的蒸气流(3)的重量比为 20:1-1:1，
- b) 将含有不可汽化残余物和异氰酸酯的子流(2)中的不可汽化残余物与含有异氰酸酯和低沸点成分的蒸气流(3)或至少部分包含含有异氰酸酯和低沸点成分的蒸气流(3)的料流保持分开，
- c) 从含有不可汽化残余物和异氰酸酯的子流(2)中分离至少一个含有异氰酸酯的其他蒸气流(4)和含有少于 2.5 重量%所需产物的残余物料流(8)，和
- d) 通过蒸馏将来自步骤 c)的含有异氰酸酯的蒸气流(4)和来自 a)的含有异氰酸酯和低沸点成分的蒸气流(3)分离成三股具有不同沸程的单独料流(5, 6, 7)，即含有粗异氰酸酯料流(1)的显著部分的低沸点成分的低沸点料流(5)、含有粗异氰酸酯料流(1)的显著部分的高沸点成分的高沸点料流(7)和基本含有所需产物的中沸点料流(6)。

2. 如权利要求 1 所要求的方法，其中在步骤 c)中使用降膜蒸发器、升膜蒸发器、薄膜蒸发器、长管蒸发器、螺旋管蒸发器、强制循环闪蒸器或桨式干燥器。

3. 如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中在步骤 a)中使用薄膜蒸发器、升膜蒸发器、降膜蒸发器、长管蒸发器或强制循环闪蒸器。

4. 如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中步骤 d)在至少一个具有 2-40 块理论塔板的精馏设备中进行。

5. 如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中步骤 d)通过如下程序在两段中进行：其中在第一蒸馏设备 d1)中，将来自步骤 c)的含有异氰酸酯的蒸气流(4)与来自步骤 a)的含有异氰酸酯和低沸点成分的蒸气流(3)一起分离

成基本含有高沸点成分的高沸点料流(7)和另一残余料流,后者在另一蒸馏设备 d2)中分离成低沸点料流(5)和中沸点纯异氰酸酯料流(6)。

6. 如权利要求 1 或 2 所要求的方法,其中步骤 d)通过如下程序在一段中进行:其中来自步骤 c)的含有异氰酸酯的蒸气(4)和来自步骤 a)的含有异氰酸酯和低沸点成分的蒸气(3)一起在一个蒸馏设备中通过精馏分离。

7. 如权利要求 6 所要求的方法,其中步骤 d)在隔离壁塔中进行。

8. 如权利要求 1 或 2 所要求的方法,其中异氰酸酯已经以光气化制备。

9. 如权利要求 8 所要求的方法,其中粗异氰酸酯进料(1)不含显著量的氯化氢、光气和溶剂。

10. 如权利要求 1 所要求的方法,其中为了进行工艺步骤 a),将粗异氰酸酯料流(1)供入蒸发,由该蒸发取出含有不可汽化残余物和异氰酸酯的子流(2)并以气态形式取出含有异氰酸酯和低沸点成分的蒸气(3),为了进行工艺步骤 c),将含有不可汽化残余物和异氰酸酯的子流(2)供入桨式干燥器(11)中以产生含有异氰酸酯的蒸气(4),由该干燥器还取出基本包含不可汽化残余物的高沸点残余物料流(8),来自步骤 a)的以气态形式取出的含有异氰酸酯和低沸点成分的蒸气(3)和来自步骤 c)的含有异氰酸酯的蒸气(4)或其冷凝液在包含蒸发器(20)、冷凝器(22)和具有分离作用的内件(21)的隔离壁塔(14)中提纯,在该隔离壁塔(14)的顶部(15)取出低沸点成分料流(5),在隔离壁(18)相对于进料的那侧取出纯异氰酸酯料流(6)以及在底部(19)取出高沸点成分料流(7)。

11. 如权利要求 1 所要求的方法,其中首先将粗异氰酸酯料流(1)供入包含具有分离作用的内件(21)、冷凝器(22)以及两个蒸发器(10)和(20)的隔离壁塔(14)的左侧进料空间中,该隔离壁塔(14)的设计应使

- 隔离壁(18)延伸到基座以形成两个单独的底部(19a)和(19b),其各自连接到蒸发器(10)或(20),和,
- 冷凝液料流不能由该隔离壁塔(14)的冷凝器(22)流入粗异氰酸酯料流(1)的左侧进料空间中,

在带有具有分离作用的内件(21)的隔离壁塔(14)的左侧进料空间中的分离程序在纯汽提蒸馏设置中进行且含有不可汽化残余物和异氰酸酯的子流(2)

从该左侧进料空间的底部(19b)取出并将含有异氰酸酯和低沸点成分的蒸气(3)由该左侧进料空间送入该隔离壁塔的剩余空间中而没有冷凝液进入该左侧进料空间,

然后将含有不可汽化残余物和异氰酸酯的子流(2)供入工艺步骤 c) 中, 其中在蒸发中产生第一股主要含有异氰酸酯的蒸气(4a), 然后将该蒸气的含量已经降低的排出料流(26)供入桨式干燥器(11), 在该干燥器的顶部产生另一主要含有异氰酸酯的蒸气(4b)并取出主要含有不可汽化残余物的料流(8),

然后将这两股含有异氰酸酯的料流(4a)和(4b)供入隔离壁塔(14)的右侧进料空间中, 在该空间中它们与含有异氰酸酯和低沸点成分的蒸气(3)一起分离成在该隔离壁塔顶部(15)的低沸点成分料流(5)、在该塔的右侧底部(19a)的高沸点成分料流(7)和纯异氰酸酯料流(6)。

12. 如权利要求 1 所要求的方法, 其中首先将粗异氰酸酯料流(1)供入包含具有分离作用的内件(21)、冷凝器(22)以及两个蒸发器(10)和(20)的隔离壁塔(14)的左侧进料空间中, 该隔离壁塔(14)的设计应使

- 隔离壁(18)延伸到基座以形成两个单独的底部(19a)和(19b), 其各自连接到蒸发器(10)或(20), 和,
- 冷凝液料流不能由该隔离壁塔(14)的冷凝器(22)流入粗异氰酸酯料流(1)的左侧进料空间中,

在带有具有分离作用的内件(21)的隔离壁塔(14)的左侧进料空间中的分离程序在纯汽提蒸馏设置中进行且含有不可汽化残余物和异氰酸酯的子流(2)从该左侧进料空间的底部(19b)取出并将含有异氰酸酯和低沸点成分的蒸气(3)由该左侧进料空间送入该隔离壁塔的剩余空间中而没有冷凝液进入该左侧进料空间,

然后将含有不可汽化残余物和异氰酸酯的子流(2)供入工艺步骤 c) 中, 其中在蒸发中产生第一股主要含有异氰酸酯的蒸气(4a), 然后将该蒸气的含量已经降低的排出料流(26)供入桨式干燥器(11), 在该干燥器的顶部产生另一主要含有异氰酸酯的蒸气(4b)并取出主要含有不可汽化残余物的料流(8),

然后冷凝这两股含有异氰酸酯的料流(4a)和(4b)并将其供入隔离壁塔(14)的右侧进料空间中,在该空间中它们与含有异氰酸酯和低沸点成分的蒸气流(3)一起分离成在该隔离壁塔顶部(15)的低沸点成分料流(5)、在该塔的右侧底部(19a)的高沸点成分料流(7)和纯异氰酸酯料流(6)。

## 异氰酸酯的提纯方法

本发明涉及一种通过将来自异氰酸酯合成的产物流提纯而制备异氰酸酯的方法。

在本文中，异氰酸酯应理解为指具有 1、2 或更多个异氰酸酯基团的化合物(单-、二-或多异氰酸酯)，优选二异氰酸酯。

本发明方法适合所有常规(环)脂族和芳族异氰酸酯或两种或更多种此类异氰酸酯的混合物。优选二异氰酸酯，例如单体亚甲基二(苯基异氰酸酯)(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、R,S-1-苯基乙基异氰酸酯、1-甲基-3-苯基丙基异氰酸酯、萘二异氰酸酯(NDI)、正戊基异氰酸酯、6-甲基-2-庚烷异氰酸酯、环戊基异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,4-和 2,6-二异氰酸酯基甲基环己烷(H<sub>6</sub>TDI)及其异构体混合物，邻-、间-或对-二甲苯二异氰酸酯(XDI)、二异氰酸酯基环己烷(t-CHDI)、二(异氰酸酯基环己基)甲烷(H<sub>12</sub>MDI)、四甲基间苯二亚甲基二异氰酸酯(m-TMXDI)、1,3-二(异氰酸酯基甲基)环己烷(H<sub>6</sub>XDI)、二异氰酸酯基环己烷(t-CHDI)、1,6-二异氰酸酯基-2,2,4,4-四甲基己烷、1,6-二异氰酸酯基-2,2,4-三甲基己烷及其混合物(TMDI)。

特别优选使用提纯 TDI、单体 MDI、HDI、IPDI、H<sub>6</sub>TDI、H<sub>12</sub>MDI、XDI、t-CHDI 和 NDI 的方法。

文献描述了各种制备纯异氰酸酯的方法。

US 3,410,888 描述了一种分离和提纯异氰酸酯的方法。该方法包括下列步骤：首先，使对应的二胺与光气反应并在溶剂分离过程中蒸馏分离部分如此制备的异氰酸酯；其次，将蒸馏残余物(底部产物)转移到第二蒸馏设备(容器)中，该残余物以薄膜分布于该第二蒸馏设备的内表面上并且该设备的温度和压力足以进行异氰酸酯的汽化；第三，从第二蒸馏设备中除去显著富含异氰酸酯的该蒸气。

冷凝该蒸气并得到异氰酸酯。作为可能的蒸馏设备可以提到升膜蒸发

器、降膜蒸发器等。在异氰酸酯合成中选择的溶剂通常具有低于异氰酸酯的沸点，优选低至少 30°C。然而，在沸点差较小的情况下，部分制备的异氰酸酯在溶剂分离中与溶剂一起分离。这之后蒸馏以残余物得到的粗异氰酸酯，所述蒸馏在薄膜蒸发器中进行。在溶剂分离中部分分离异氰酸酯的优点在于在溶剂分离中同时分离不希望的中沸点成分(沸点介于异氰酸酯和溶剂之间的可能着色的杂质或成分)。然后将该部分分离的异氰酸酯和溶剂的混合物作为原料流再循环到溶剂分离中，或将其供入单独的用来浓缩异氰酸酯的蒸发或分馏中。然后将后者作为进料再循环到溶剂分离中。

该方法的缺点在于，由于在异构体异氰酸酯如 TDI 或 MDI 的情况下在两个步骤中蒸发，因异构体的不同挥发性而得到不同组成的级分。此外，所得异氰酸酯的纯度不能满足当前的要求，因为仍含有低沸点成分。此外，产物经由高沸点残余物损失，因为该残余物必须可以流动以能够由蒸发器输送出来。

申请日为 2002 年 9 月 27 日的在先德国专利申请 10245584.8 描述了一种制备异氰酸酯的方法，其中反应排出物以悬浮液形式存在，该悬浮液含有液体形式的待制备异氰酸酯和固体形式的氨基甲酰氯，在该方法中将该悬浮液在膜式蒸发器中处理。该膜式蒸发器优选不带移动部件，例如降膜蒸发器。该处理还可以在两个或更多个串联的膜式蒸发器中在多个压力段中进行，第一膜式蒸发器在 0.5-25 巴的压力下操作，而第二膜式蒸发器的压力比第一膜式蒸发器的压力低 0.01-1 巴。

US 5,962,728 描述了薄膜蒸发器与桨式干燥器和低沸点成分分离塔的组合使用。将粗异氰酸酯供入薄膜蒸发器中。在该薄膜蒸发器中，纯异氰酸酯与高沸点的聚合物焦油分离，该分离并不完全，以得到具有足够低粘度形式的焦油。将该仍含所需产物的残余物的焦油料流供入桨式干燥器，在其中将残余异氰酸酯由该焦油蒸发出来。最后通过蒸馏除去仍含有低沸点杂质的异氰酸酯蒸气中的低沸点成分。该方法的显著特征在于桨式干燥器同时具有加热区和冷却区这一事实。

该方法的缺点是离开该设备的异氰酸酯料流总是作为底部产物取出并因此暴露于高热应力，这导致 NCO 基团因二异氰酸酯的低聚或聚合而损

失，因为该类高沸点成分没有分离。

US 3,140,305 描述了将水平薄膜蒸发器用于回收芳族二异氰酸酯。该方法的缺点在于回收的 TDI 仍然含有低沸点杂质，这使反应排出物在聚氨酯制备中作为原料的直接使用变得复杂。此外，所需产物从高沸点残余物中损失掉。

US 4,216,063 描述了在薄膜蒸发器中在 210-250°C 的壁温和 1-50mmHg 的压力下以 15 分钟的最小停留时间回收甲苯二异氰酸酯(TDI)。该方法的缺点在于回收的 TDI 仍含有低沸点杂质，这使得反应排出物在聚氨酯制备中作为原料的直接使用变得复杂。

本发明的目的是提供一种通过提纯粗异氰酸酯料流而制备纯异氰酸酯的方法，其中所需纯异氰酸酯可以以非常高的纯度和高产率得到，同时使设备的复杂性和能量需求尽可能低。

我们发现该目的由一种提纯异氰酸酯的方法实现，其中

- a) 在包括至少一个理论塔板的蒸馏中将含有异氰酸酯、较高沸点组分、较低沸点组分和不可汽化残余物的料流(1)分离成含有不可汽化残余物和异氰酸酯的子流(2)和含有异氰酸酯和低沸点成分的蒸气流(3)，
- b) 将子流(2)中的不可汽化残余物与蒸气流(3)和/或至少部分含有蒸气流(3)的料流保持分开，
- c) 从子流(2)中分离至少一个含有异氰酸酯的其他蒸气流(4)和基本含有不可汽化残余物的料流(8)，和
- d) 通过蒸馏将含有异氰酸酯的蒸气流(4)和来自 a) 的蒸气流(3)分离成三股具有不同沸程的单独料流(5, 6, 7)，即含有粗异氰酸酯料流(1)的显著部分的低沸点成分的最低沸点料流(5)、含有粗异氰酸酯料流(1)的显著部分的高沸点成分的最高沸点料流(7)和基本含有所需产物的中沸点料流(6)。

对本发明方法而言，获得所用粗异氰酸酯的方法并不重要，例如通过光气化胺，通过光气化胺盐酸盐或氨基甲酸盐，通过例如如 EP 18 586、EP 566 925、EP 355 443 或 EP 568 782 所述的脲方法，或通过例如如 EP-A2 976 723 所述的母体胺与碳酸二烷基酯的反应。异氰酸酯优选通过光气化制

备。

异氰酸酯通常通过使对应的伯胺或其盐酸盐与过量光气反应而制备。该方法通常在溶剂中在液相中进行或在气相中进行。该方法优选在液相中进行。

所用溶剂通常为沸点低于异氰酸酯的溶剂，例如氯苯、邻二氯苯、对二氯苯、三氯苯、氯代甲苯、氯代二甲苯类、氯乙基苯、氯代萘类、氯代联苯类、二氯甲烷、全氯乙烯、甲苯、二甲苯类、己烷、十氢化萘、间苯二甲酸二乙酯(DEIP)和例如如 US 5,136,086 第3栏第3-18行所述的其他羧酸酯、四氢呋喃(THF)、二甲基甲酰胺(DMF)、苯及其混合物。所制备的异氰酸酯或该方法的料流也可以用作溶剂。特别优选氯苯和二氯苯。优选可以在反应开始时将惰性溶剂加入胺中。包含胺和溶剂的混合物的胺含量为1-50质量%，优选3-40质量%。

然而，如果在气相中进行光气化，则还可以使用纯净形式的胺。

来自反应器的反应混合物(反应排出物)通常以悬浮液形式存在。该悬浮液含有液体形式的待制备异氰酸酯和固体形式的未分解氨基甲酰氯。来自反应器的悬浮液还可以含有固体形式的胺盐酸盐和/或脲(R-NH-CO-NH-R)。

反应排出物仍含有在光气化中形成的氯化氢残余物、过量光气、溶剂和杂质以及聚合物性质的不可汽化残余物。杂质和聚合物残余物在反应过程中由不完全反应或不希望的次级反应或随后反应形成。通常而言，首先以一个或多个步骤将氯化氢和光气从反应排出物中除去。然后蒸除溶剂。然后由如此生产的粗异氰酸酯通过本发明方法制备纯异氰酸酯。

另外，异氰酸酯还可以通过在气相中光气化制备。此时在惰性溶剂中从气相中骤冷含有异氰酸酯的反应排出物。此时在除去氯化氢、光气和溶剂之后由对应的粗异氰酸酯制备纯异氰酸酯的本发明方法也是合适的。甚至可以在不使用额外溶剂下进行气相光气化。本发明方法此时可以甚至在除去氯化氢和光气之后用于粗异氰酸酯料流。

在由粗异氰酸酯料流制备纯异氰酸酯的过程中通常存在经济上相关的产率损失，该损失因所需物质，即纯异氰酸酯在较高温度下具有较长停留

时间而产生。热应力导致形成异氰酸酯的低聚物(异氰脲酸酯、碳化二亚胺、缩脲二酮(uretdione)等),这降低了产率。产率损失的问题通常通过在大为降低的压力下进行提纯蒸馏而解决。通过在大为降低的压力下进行蒸馏,温度和蒸馏设备减小,这降低了聚合倾向。然而,该程序的缺点在于在蒸馏设备的气相中因压力大为降低引起的低密度导致高蒸气体积流速。高蒸气体积流速又要求塔直径大,以维持就蒸馏设备中的液体力学而言有利的气体速度。塔直径大伴随资金成本不利地高。

对于通过光气化的优选制备情况而言,在异氰酸酯制备之后基本将氯化氢、光气和溶剂与待用于本发明提纯中的料流(1)(粗异氰酸酯)分离,以使氯化氢和光气的含量在每种情况下低于 1 000ppm 且溶剂含量低于 1 重量%,优选低于 0.5 重量%,特别优选低于 0.1 重量%。

粗异氰酸酯料流(1)除了作为所需产物待回收的异氰酸酯以外通常还含有 100ppm 至 5% 的沸点低于异氰酸酯的组分(低沸点成分)、100-5 000ppm 的沸点高于异氰酸酯的组分(高沸点成分)(但其在大气压力下的沸点比异氰酸酯的沸点高不超过 60°C)以及 1-8 重量%的聚合物性质的不可汽化残余物,即在大气压力下汽化之前的产物热解物。

根据本发明,在步骤 a)中通过在 1-120 毫巴,优选 1-100 毫巴的减压和 90-170°C,优选 100-160°C 下在至少一个理论塔板中蒸馏将粗异氰酸酯料流(1)分离成气态蒸气流(3)和液体子流(2)。该蒸馏优选以一段汽化进行。例如可以由循环操作的储存容器和蒸发器进行蒸馏。若需要,工艺步骤(a)还可以在塔中或在带有具有分离作用的内件的隔离壁塔的一部分中进行。此时该塔或该隔离壁塔部分仅以带有蒸发器的汽提段操作而没有精馏段且没有通过冷凝蒸气所产生的回流,以满足本发明的要求 b),即将子流(2)中的不可汽化残余物与蒸气流(3)和/或至少部分含有蒸气流(3)的料流保持分开。

具有分离作用的合适内件是所有可以用于蒸馏塔中的常规内件。优选具有低压降的内件,如堆积填充物、规整填料或双流塔盘。特别优选规整填料。

气相可以通过操作蒸发器而产生,优选使用薄膜蒸发器、升膜蒸发器、

降膜蒸发器、长管蒸发器或强制循环闪蒸器。特别优选使用强制循环闪蒸器或降膜蒸发器。

在步骤 a) 中形成的蒸气(3)基本包含异氰酸酯和低沸点成分。然而, 显著可汽化的高沸点成分也同时被较大的蒸气流汽提。它们的含量通常低于 0.5%。

液体子流(2)含有浓缩的不可汽化残余物和异氰酸酯料流(1)的所有其他组分且低沸点成分的含量通常低于 1 重量%, 优选低于 0.5 重量%。

料流(2)和(3)通常以 20:1-1:1, 优选 10:1-1:1, 特别优选 8:1-4:1 的重量比分开。

然后在步骤 c) 中将液体子流(2)与含于其中的不可汽化残余物分离, 以回收含于其中的异氰酸酯。这优选在降膜蒸发器、升膜蒸发器、薄膜蒸发器、长管蒸发器、螺旋管蒸发器、强制循环闪蒸器或桨式干燥器, 例如来自 List 的 Discotherm<sup>®</sup> 干燥器或这些设备的组合中进行。优选将排出物供入薄膜蒸发器、降膜蒸发器、强制循环闪蒸器或桨式干燥器, 特别优选桨式干燥器, 非常特别优选没有冷却区且具有用于不可汽化残余物(8)的排出螺杆的桨式干燥器。在该工艺步骤中, 以蒸气形式生产出至少一种尤其是含有异氰酸酯的残余料流(4)。

步骤 c) 通常在 80-320°C, 优选 100-300°C 和 0.1-40 毫巴, 优选 0.5-20 毫巴下进行。

剩余的残余料流(8)通常含有低于 2.5 重量%, 优选低于 1.5 重量%, 特别优选低于 0.5 重量%的所需产物且通常高度粘稠或为固体且通常焚烧或掩埋处置。

然后在步骤 d) 中通过精馏将蒸气流(4)或若产生的话多个蒸气流(4), 需要的话在冷凝之后以及气态形式或冷凝之后, 优选冷凝之后的蒸气流(3)分离成沸点低于纯异氰酸酯的料流(5)、沸点接近纯异氰酸酯(例如在其  $\pm 20^{\circ}\text{C}$ , 优选  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ , 特别优选  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  范围内)的中沸点料流(6)以及沸点高于异氰酸酯的料流(7)。

含有异氰酸酯的蒸气流(4)和残余料流(3)的分离在至少一个蒸馏设备中进行, 优选一个或两个蒸馏设备, 特别优选一个蒸馏设备。

在本发明方法的优选实施方案中,步骤 d)在至少一个具有 2-40 块理论塔板的精馏设备中进行。

本发明方法的可能第一实施方案例如是在第一蒸馏设备 d1)中将蒸气流(4)和残余料流(3)分离成基本含有高沸点成分的高沸点料流(7)和另一残余料流,后者在另一蒸馏设备 d2)中分离成低沸点料流(5)和中沸点纯异氰酸酯料流(6)。或者,步骤 d)通过如下程序在两段中进行:其中在第一蒸馏设备 d1)中,将蒸气流(4)分离成基本含有高沸点成分的高沸点料流(7)和另一残余料流,后者与残余料流(3)一起在另一蒸馏设备 d2)中分离成低沸点料流(5)和中沸点纯异氰酸酯料流(6)。

第一蒸馏设备 d1)的进料可以呈蒸气形式或预先冷凝之后的液体形式。该进料优选预先冷凝之后在液相中进行。

本发明方法的优选第二实施方案是将蒸馏设备 d1)用于将蒸气流(4)和残余料流(3)分离成低沸点料流(5)和另一残余料流,后者在蒸馏设备 d2)中分离成高沸点料流(7)和中沸点纯异氰酸酯料流(6)。第一蒸馏设备 d1)的进料可以蒸气形式或预先冷凝之后的液体形式进行。该进料优选预先冷凝之后在液相中进行。

在本发明方法的第三特别优选实施方案中,残余料流(3)和含有异氰酸酯的蒸气流(4)通过蒸馏分离在具有隔离壁的蒸馏塔中进行。该进料可以蒸气形式或预先冷凝之后的液体形式进行。该蒸气流(4)的进料优选在预先冷凝之后液相中进行。纯异氰酸酯(6)在流出侧取出,该流出侧通过隔离壁与进料侧分开。低沸点料流(5)在塔顶取出。高沸点料流(7)在塔底取出。

蒸馏设备通常在 1-80 毫巴和 100-240°C 的底部温度下操作。它们各自通常具有 1-50 个理论塔板且具有本身已知的设计。

两股料流(4)和(3)优选通过在蒸馏设备中精馏而一起分离。分离成三股料流(5,6,7)使用至少 2-50 个,优选至少 8-30 个理论塔板进行。顶部压力通常为 4-80 毫巴且底部温度为 110-240°C。料流(4)的进料优选在料流(3)的进料之下进行。

将料流(5)和(7)送去焚烧或掩埋处置。料流(5)优选送去焚烧。

具有分离作用的合适内件是所有可以用于蒸馏塔的常规内件。优选具

有低压降的内件，如堆积填充物、规整填料或双流塔盘。特别优选规整填料。

若粗异氰酸酯料流(1)通过在沸点低于异氰酸酯的溶剂中光气化而生产，则低沸点料流(5)尤其含有痕量的该溶剂和/或含氯杂质。若制备脂族异氰酸酯，则低沸点料流优选含有作为含氯杂质的其中所需异氰酸酯的至少一个异氰酸酯基团已经被氯代替的化合物。例如，在 1,6-二异氰酸酯基己烷的制备中，得到两种含氯杂质，即 1-异氰酸酯基-6-氯己烷和 1,6-二氯己烷。

若粗异氰酸酯料流通过光气化产生，则高沸点料流含有含氯杂质和二聚副产物(例如碳化二亚胺和缩脲二酮)。

纯异氰酸酯可以通常>99.4 重量%，优选>99.5 重量%的纯度由本发明方法得到。

溶剂和光气化副产物，例如在 TDI 情况下的甲基苯基异氰酸酯、在 MDI 情况下的苯基异氰酸酯以及在 HDI 情况下的 6-氯己基异氰酸酯和 1,6-二氯己烷，通常作为低沸点主杂质存在。它们在纯产物中的含量通常<0.5%，优选<0.3%。尤其产生的高沸点杂质是含氯杂质。当实施本发明时，沸点高于异氰酸酯的含氯杂质的含量通常<500ppm，优选<100ppm。

现在描述本发明的两个优选实施方案：

图 1 说明第一实施方案：为了进行工艺步骤 a)，将粗异氰酸酯料流 1 供入一段蒸发中，该一段蒸发由容器 9 和蒸发器 10 组成且在循环下操作。含有不可汽化残余物的子流 2 从容器 9 取出。残余料流 3 在容器 9 的顶部以气态形式取出。

为了进行工艺步骤 c)，在特别优选的实施方案中将子流 2 供入桨式干燥器 11 中以产生蒸气流 4。由该桨式干燥器 11 向下排放基本包含不可汽化残余物的残余物料流 8。在桨式干燥器中以气态形式取出的料流 4 尤其包含异氰酸酯。

两股料流 3 和 4 可以分别在冷凝器 12 和 13 中冷凝，并经由进料 16 和 17 供入隔离壁塔 14 中，该塔包含蒸发器 20、冷凝器 22 和具有分离作用的内件 21。在特别优选的实施方案中，料流 3 或其冷凝液 16 在料流 4

或其冷凝液 17 之上供入。低沸点成分料流 5 在隔离壁塔 14 的顶部 15 取出，纯异氰酸酯料流 6 在隔离壁 18 的相对于进料的那侧取出，而高沸点成分料流 7 在底部 19 取出。

在示于图 2 中的第二优选实施方案中，首先将粗异氰酸酯料流 1 供入隔离壁塔 14 的带有具有分离作用的内件 21 的左侧进料空间中。该隔离壁塔 14 的设计应使隔离壁 18 延伸到基座以形成两个单独的底部 19a 和 19b。此外，隔离壁塔 14 的设计应使得冷凝液料流不能由该隔离壁塔 14 的冷凝器 22 流入粗异氰酸酯料流 1 的左侧进料空间中。

在带有具有分离作用的内件 21 的隔离壁塔 14 的进料空间中的分离过程对应于纯汽提蒸馏设置(即在左侧进料空间中的进料 1 之上不存在具有分离作用的塔盘)，其中下行液体料流仅由粗异氰酸酯料流 1 的进料组成。进料空间的底部 19b 用左侧蒸发器 10 循环操作。包含不可汽化残余物的子流 2 从底部 19b 取出。

蒸气流 3 由左侧进料空间通过气缝 25 进入该隔离壁塔的剩余空间，而没有冷凝液进入该左侧进料空间。

然后将含有不可汽化残余物的子流 2 供入工艺步骤 c)。在这里首先在包含循环操作的容器 23 和蒸发器 24 的一段蒸发中生产第一股主要含有异氰酸酯的蒸气流 4a。来自该设备的容器 23 的排出料流 26 供入桨式干燥器 11，在该干燥器顶部得到第二股主要含有异氰酸酯的蒸气流 4b。从桨式干燥器底部取出主要含有不可汽化残余物的料流 8。

将两股含异氰酸酯的料流 4a 和 4b 冷凝并供入隔离壁塔 14 中。

在该实施方案中，蒸气流 3 已经含有主要部分的低沸点组分和料流 2，而子流 4a 和 4b 基本不含低沸点成分。为了实施工艺步骤 d)，将料流 3、4a 和 4b 送入隔离壁塔的剩余空间中，该空间未被左侧进料空间占据。此时该进料空间等同于隔离壁塔 14 左侧上的带有气缝 25 的塔盘之下的空间。特别优选以气态形式引入蒸气流 3 经由纯异氰酸酯料流 6 的取出点之上的气缝 25 进行，含有异氰酸酯的液体子流 4a 的进料在纯异氰酸酯料流 6 的取出点之下进行且含有异氰酸酯的液体料流 4b 的引入在含有异氰酸酯的液体子流 4a 的引入之下进行。

低沸点成分料流 5 在隔离壁塔的顶部 15 取出, 而高沸点成分料流 7 在该塔的右侧底部 19a 取出。

对这两个优选实施方案共同的是新的特征 b), 即残余料流 3 或至少部分含有残余料流 3 的料流与含于子流 2 中的不可汽化残余物分开输送。这在第二优选实施方案中借助如下事实实现: 隔离壁塔 14 的隔离壁 18 延伸到基座并且在隔离壁塔 14 的料流 1 的进料点之上不存在由隔离壁塔 14 的冷凝器 22 产生且至少部分含有蒸气形式的残余料流 3 的冷凝液料流。带有气缝 25 的塔盘一经由该气缝使蒸气形式的残余料流 3 进入该隔离壁塔的隔离壁之上的区域并且该气缝将隔离壁塔的进料空间与该隔离壁塔的剩余部分分开—根据本发明在结构上的设计应使由冷凝器 22 产生的冷凝液料流不能流入隔离壁塔 14 的进料空间, 例如呈收集塔盘形式。

除非另有指明, 本文中所用数据 ppm 和百分数基于重量。

实施例:

在通过蒸馏除去 HCl、光气和溶剂之后, 根据示于图 2 的本发明方法的优选实施方案使用来自甲苯二胺(TDA)光气化的含有甲苯二异氰酸酯(TDI)的粗异氰酸酯料流来制备纯 TDI 料流。得到下列条件和流速:

| 料流号 | 量        | 组成                                               |
|-----|----------|--------------------------------------------------|
| 1   | 1kg/h    | 95% TDI; 5%残余物(不可汽化); 170ppm 低沸点成分; 700ppm 高沸点组分 |
| 5   | 30g/h    | 99.4% TDI; 0.5%低沸点成分                             |
| 6   | 0.92kg/h | 99.9% TDI; 10ppm 低沸点成分; 50ppm 高沸点组分              |
| 7   | 1g/h     | 30% TDI; 70%高沸点组分                                |
| 8   | 48g/h    | 98.5%残余物; 1.5% TDI                               |

| 设备号 | 条件                                                                          |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------|
| 14  | 顶部压力: 18 毫巴<br>底部温度(左) 19b: 145°C<br>底部温度(右) 19a: 160°C<br>理论塔板(从顶部到底部编号的床) |

|    |                                                                                                                 |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|    | 床 1: 4 块理论塔板<br>进料部分:<br>床 2: 2 块理论塔板<br>流出部分:<br>床 2: 2 块理论塔板<br>床 3: 3 块理论塔板<br>床 4: 2 块理论塔板<br>床 5: 18 块理论塔板 |
| 23 | 压力: 8 毫巴<br>温度: 128°C                                                                                           |
| 11 | 压力: 25 毫巴<br>温度: 240°C                                                                                          |

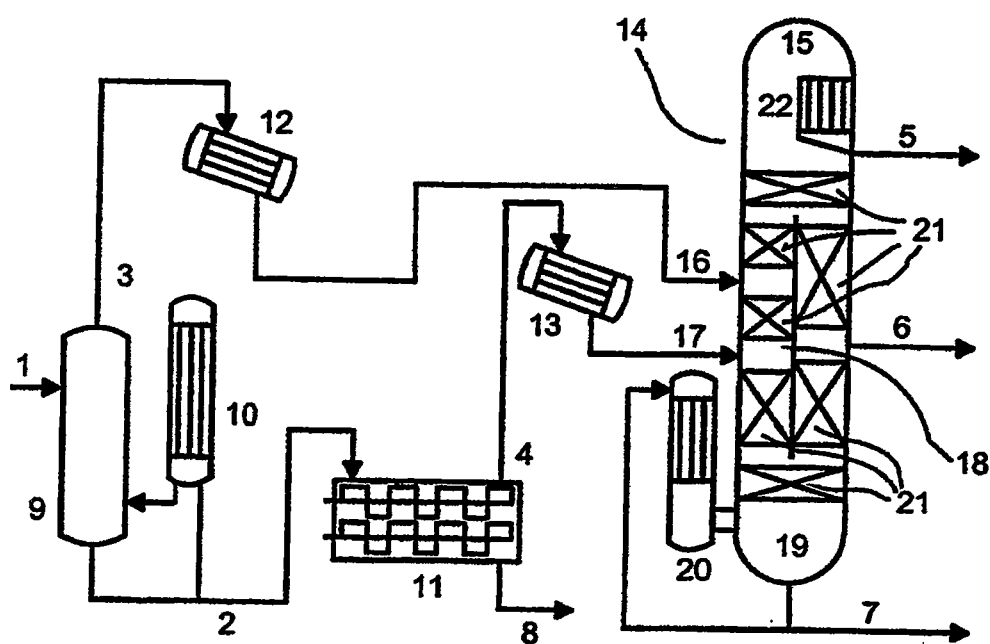


图 1

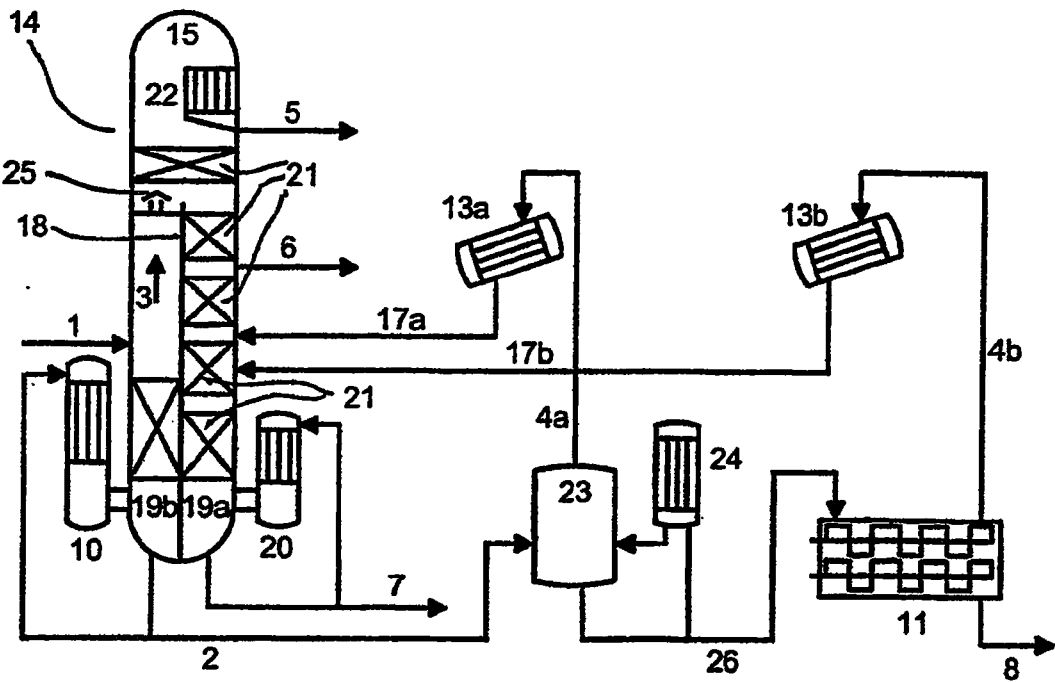


图 2