



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I457315 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：099122408

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 08 日

(51)Int. Cl. : C07C263/10 (2006.01)

C07C265/14 (2006.01)

C07C265/12 (2006.01)

(30)優先權：2009/07/09 德國

10 2009 032 414.3

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國(72)發明人：布倫斯 賴瑞 BRUNS, RAINER (DE)；洛倫茲 沃爾夫岡 LORENZ, WOLFGANG
(DE)；薩默 努特 SOMMER, KNUT (DE)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

(56)參考文獻：

CN 101258127A

CN 101440046A1

審查人員：謝敏哲

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

在氣相中製備異氰酸酯之方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF ISOCYANATES IN THE GAS PHASE

(57)摘要

本發明有關一種連續製備異氰酸酯之方法，其係在反應器中於氣相有至少一種惰性物質存在下藉由對應胺與光氣反應，其中將含光氣之流及含有胺與惰性物質之流饋入反應器，且其中惰性物質與胺基於流中之莫耳比率未受廣大變異支配。

The invention relates to a process for the continuous preparation of isocyanates by reaction of the corresponding amines with phosgene in a reactor in the gas phase in the presence of at least one inert substance, wherein a phosgene-containing stream and a stream containing the amine and the inert substance are fed to the reactor, and wherein the molar ratio of the inert substance to the amino groups in the stream is not subject to wide variations.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99102408

C07C263/10 (2006.01)

※申請日：

99. 7. 8 -1

※IPC 分類：

C07C265/14 (2006.01)

C07C265/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

在氣相中製備異氰酸酯之方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF ISOCYANATES IN
THE GAS PHASE

二、中文發明摘要：

本發明有關一種連續製備異氰酸酯之方法，其係在反應器中於氣相有至少一種惰性物質存在下藉由對應胺與光氣反應，其中將含光氣之流及含有胺與惰性物質之流饋入反應器，且其中惰性物質與胺基於流中之莫耳比率未受廣大變異支配。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a process for the continuous preparation of isocyanates by reaction of the corresponding amines with phosgene in a reactor in the gas phase in the presence of at least one inert substance, wherein a phosgene-containing stream and a stream containing the amine and the inert substance are fed to the reactor, and wherein the molar ratio of the inert substance to the amino groups in the stream is not subject to wide variations.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種連續製備異氰酸酯之方法，其係在反應器中於氣相有至少一種惰性物質存在下藉由對應胺與光氣反應，其中將含光氣之流及含有胺與惰性物質之流饋入反應器，且其中惰性物質與胺基於流中之莫耳比率未受廣大變異支配。

【先前技術】

異氰酸酯係以大量製備並主要擔任製備聚胺基甲酸酯之起始物質。一般藉由對應胺與光氣反應製備。製備異氰酸酯之一項可能性為胺與光氣於氣相反應。區別傳統稱為氣相光氣法之此方法程序在於在所選條件下至少反應成分胺、異氰酸酯及光氣（但較好為所有析出物、輔助物質、產物及反應中間產物）為氣體而選擇反應條件。氣相光氣法之優勢尤其為降低光氣阻滯（hold-up）、避免對光氯化及增加反應產率困難之中間產物。本發明專門有關於氣相光氣法。

先前技藝已知於氣相藉由胺與光氣反應而製備異氰酸酯之各種方法。

EP-A-289 840 敘述藉由氣相光氣法製備脂族二異氰酸酯，其中在溫度 200°C 至 600°C 無移動零件之圓柱空間中於湍流發生製備。根據 EP-A-289 840 教示，對於可能進行 EP-A-289 840 揭示之方法，反應空間中管式反應器及流速之規模須要令特徵為雷諾數至少 2,500 之湍流（根據 EP-A-289 840 教示）盛行於反應空間中。根據 EP-A-289 840 教示，若氣體反應配偶體以流速大於 90m/s 通過反應

空間，則一般確保此湍流。由於圓柱空間（管）中湍流，忽視接近壁的流體元素，達到相對良好管中流動均分及因而相對狹窄停留時間分布，其如 EP-A-570 799（見下）敘述導致降低固體的形成。再者揭示以稀釋形式使用胺，惰性氣體（較好為氮）或惰性溶劑（例如氯苯、二氯苯、二甲苯、氯苯或十氫萘）的蒸汽被敘述為稀釋劑。說明書陳述稀釋藉由堅持二胺蒸汽與惰性氣體或溶劑蒸汽之體積比率為 1:0.5 至 1:2 可實現。然而，說明書明確否認使用之稀釋劑用量可扮演重要角色（第 3 頁，第 3 欄，第 46 至 48 行）。

EP-A-570 799 有關製備芳香族二異氰酸酯之方法，其特徵在於使關聯二胺與光氣之反應在管式反應器中高於二胺沸點且平均接觸時間 0.5 至 5 秒內進行。如說明書中敘述，太長及太短反應時間兩者導致非所欲固體形成。因此揭示來自平均接觸時間的平均偏差小於 6% 之方法。達到堅持此接觸時間係藉由在特徵為雷諾數高於 4,000 或博登斯坦(Bodenstein)數高於 100 之管式流動中進行反應。若管式流動特徵為雷諾數高於 4,000，因為需要高流速此處亦為不利，領悟完成胺反應所需要之停留時間僅可能於非常長混合及反應器管中。再者揭示稀釋胺之可能性，與 EP-A-289 840 揭示者相同稀釋劑。僅有稀釋劑與二胺之典型體積比率範圍敘述為 1:0.5 至 1:2。可具有稀釋劑與胺的相反比率之結果並非為 EP-A-570 799 教示之標的。根據 EP-A-570 799 教示，甚至平均接觸時間的小偏差導致非所欲固體形成且縮短反應器使用壽命。

EP-A-699 657 揭示在氣相中製備芳香族二異氰酸酯之方法，其特徵在於使關聯二胺與光氣之反應發生於包括兩個區域之反應器，其中理想地混合補足約 20% 至 80% 總反應體積之第一區域，補足約 80% 至 20% 總反應體積之第二區域可特徵為活塞流動。第二反應區域較好裝配為管式反應器。然而，因為至少 20% 反應體積以理想方式反向混合（back-mixed），造成非均勻停留時間分布，其可導致非所欲增加的固體形成。再者揭示於稀釋劑中以濃度 3 至 30% 使用胺（實施例 2 中鄰-二氯苯）。可具有稀釋劑與胺的相反比率之結果並非為 EP-B-699 657 教示之標的。

如 EP-A-570 799 中基礎揭示使用噴射混合器原理（*Chemie-Ing.-Techn.* 44（1972）第 1055 頁，圖 10），使用氣相光氣法之管式反應器的最佳化為許多申請案之標的。

根據 EP-A-1 362 847 教示，使經由管式反應器的環狀空間饋入的析出物流相等及盡可能中心地進料兩個析出物流於管式反應器內對反應區域穩定性及因此對整體氣相反應具有良好正面影響。由於更穩定反應程序的結果，顯著減少觀察的溫度變異，且欲被觀察的不對稱溫度分布在無揭示的度量下實際完全地消失。根據 EP-A-1 362 847 教示，溫度變異及不對稱溫度分布導致形成副產物，其導致反應器結塊及堵塞且因此縮短反應器使用壽命。然而，EP-A-1 362 847 未揭示將所揭示方法轉化成工業規模之特定指示。再者揭示視情況使用稀釋劑（惰性氣體或惰性溶劑蒸汽），申請案未詳細進行有關流的

用量及欲被堅持的用量比率。

WO2007/028715 之標的為如 EP-A-570 799 中基礎揭示使用噴射混合器原理 (*Chemie-Ing.-Techn.* 44 (1972) 第 1055 頁, 圖 10) 而進一步發展使用氣相光氣法之管式反應器。WO2007/028715 揭示藉由在反應器中於氣相光氣化對應胺而製備異氰酸酯之方法, 其特徵在於使用之反應器具有混合設備及反應空間。根據 WO2007/028715 教示, 反應空間在前面地區中包含混合空間, 其中佔主導地發生一向伴隨反應開始之混合氣體析出物光氣及胺 (視情況與惰性媒質混合)。根據 WO2007/028715 教示, 然後在反應空間之後面部分中發生本質上僅有反應及至多達次要程度的混合。較佳者, 在 WO2007/028715 揭示之方法中, 使用於流動方向旋轉對稱且就建造而論可在流動期間沿著反應器縱軸本質上分裂成高至四個縱向剖面之反應空間, 縱向剖面不同於流動經過截面積之尺寸。揭示方法之缺點為高流速, 較好 10 至 300m/s, 特別好 40 至 230m/s, 非常特別好 50 至 200m/s, 特別是大於 150 至 190m/s 及特定 160 至 180m/s, 其為氣體反應混合物通過反應空間。如 EP-A-570 799 中已敘述, 因為高流速, 領悟完成胺反應所需要之停留時間 (尤其若使用芳香族一級胺) 僅可能於非常長反應器管中。同樣缺點為反應空間之流動經過截面積的變化係由管式反應器中之容積體產生, 以及將揭示的反應器建造轉化成工業規模因此就建造而論為昂貴者。有關視情況使用惰性媒質, 申請案揭示惰性媒質與胺或與光氣之氣體體積比率大於 0.0001 至 30, 較好大於 0.1 至

15，特別好大於 0.1 至 5。可具有惰性媒質與胺或光氣的相反比率之影響並非為 WO2007/028715 教示之標的。

EP-A-1 953 876 敘述絕熱反應程序之優勢，其處於避免溫度控制問題及相當高空間／時間產率。此處亦揭示在汽化胺期間視情況使用惰性媒質（惰性氣體或惰性溶劑之蒸汽），申請案未詳細進行有關流的用量及欲被堅持的用量比率。說明書教示若一旦決定以起始溫度為主，溫度絕熱增加，特別系統用的完成反應之最小停留時間，反應物、所用稀釋氣體及胺之莫耳比率超出小於 20%（較好小於 10%），則可大量避免形成二級反應產物。

先前技藝如此使用稀釋析出物胺及／或光氣之惰性物質。特別是，胺的稀釋為一般慣例。此理由為適合惰性物質（通常為氮）作為輸氣劑（entraining agent）且促進胺的汽化，由於其降低分解反應（例如以分裂出來氮）的結果。因此，例如將甚至小量氮添加至甲苯二胺（一向為各種異構物之混合物，下述中由縮寫 TDA 概括）具有顯著降低汽化溫度之效果。例如，添加 4 重量%氮導致降低 TDA 汽化溫度大約 8°C。小量惰性氣體因此已充分降低汽化溫度。

以此程序，惰性物質與欲被汽化的胺之比率未受廣大變異支配為重要者。例如，使用氮以促進汽化 TDA 而使 TDA 光氣化之情況中，若由於故障的結果而氮流突然下降，此導致 TDA 汽化溫度突然增加及汽化的 TDA 量短暫下降。起因於此，由於氣相光氣法的高速率之結果，TDA 氣體流對反應器之不穩定性具有災難性結果。由於

TDA 流減少，釋放之氯化氫氣體流（作為結合反應之產物）亦非常顯著短暫地減少，因為根據釋放反應化學計量 4 倍 HCl 氣體量（以 TDA 為基準），其隨後與減少的氮量一起導致反應器中壓力顯著下降。反應物莫耳比率由於此結果再者改變絕熱反應程序中溫度的絕熱暴增。未堅持來自根據 EP-A-570 799 教示所需平均接觸時間僅為 6% 之小偏差。

短暫增加的氮流同樣對反應具有戲劇影響。此情況下，短暫更多 TDA 汽化，以及釋放之氯化氫氣體量（作為結合反應之產物）短暫猛烈地增加，其導致反應壓力短暫增加。而且此情況中，擾動反應物莫耳比率而對反應之絕熱溫度暴增有影響，且再者未堅持來自 EP-A-570 799 中所需平均接觸時間僅為 6% 之小偏差。

減少及增加氮流兩者如此導致氣相光氣法反應中之擾動，以及特別是藉由擾動尋找反應物之化學計量，根據先前技藝教示，其導致增加形成副產物及形成固體沉澱物，其可相當損傷反應及最糟情況下可必要關閉反應器。未堅持最初決定系統之最小停留時間，根據先前技藝教示，其導致形成反應二級產物。因為氣相光氣法的速度，反應閃火溫度非常快速改變且出現溫度變異，根據先前技藝教示，其導致形成副產物，其導致反應器結塊及堵塞且因此縮短反應器使用壽命。

當實際進行該方法時，惰性物質與隨時間不穩定的析出物間之比率可因此針對氣相反應程序隨先前技藝的相反結果導致來自平均接觸時間的偏差。至今揭示之說明書未考慮到此等問題，且其等解答因此尚未從先前技

藝中推論。

【發明內容】

本發明目的因此提供胺的氣相光氯化之方法，其利用以惰性物質稀釋胺之優勢，而無上述削弱操作前進的問題。

已發現在反應器中於氣相有至少一種惰性物質存在下藉由對應胺與光氣反應而連續製備異氰酸酯之方法可達到目的，其特徵在於將含光氣之流及含有胺與惰性物質之流饋入反應器，其中惰性物質與胺基於流中之莫耳比率

(i) 總是 >0 及 <45 莫耳%，較好介於 0.05 至 25 莫耳%，特別好介於 0.1 至 10 莫耳%，且

(ii) 在 20 分鐘期間內變化最大為 99% ，較好不超過 80% ，特別好不超過 60% ，以 20 分鐘期間開始的時間為基準。

若含有胺與惰性物質之流含有二或多種惰性物質，以惰性物質莫耳總和計算 (i) 及 (ii) 之莫耳比率。

此處較好使用一級胺。較佳者，使用在本質上未分解下可轉化成氣相之一級芳香族胺。一級芳香族二胺為特別佳。

較好芳香族胺實例為甲苯二胺 (TDA) (特別是 2,4-TDA 與 2,6-TDA 及其混合物)、二胺基苯、萘二胺 (NDA)、及 2,2'-、2,4'-或 4,4'-亞甲基二苯基二胺 (MDA) 或其異構混合物。特別好為甲苯二胺 (TDA)，特別是 2,4-TDA 與 2,6-TDA 及其混合物。

再者以脂族或環脂族烴為主具有 2 至 18 個碳原子之

一級胺（特別是一級二胺）為特別適合者。非常特別適合胺為 1,6-二胺基己烷、1-胺基-3,3,5-三甲基-5-胺基甲基環己烷（IPDA）及 4,4'-二胺基二環己基胺。

在本發明情況下，惰性物質為在反應溫度下呈氣體形式存在於反應空間中且大體上無法與反應期間出現的化合物反應之物質。此意指小於 10 莫耳%、較好小於 5 莫耳%、特別好小於 3 莫耳%及非常別好小於 1 莫耳%惰性物質在反應條件下化學反應。在本發明情況下，惰性物質異常特別好在所有反應條件下無法化學反應。可能惰性物質一方面為例如在室溫已呈氣體之彼等物質，亦即例如氮、鈍氣如氦或氬、及其他氣體如二氧化碳或一氧化碳。另一方面，可能惰性物質亦為僅在高於室溫之溫度呈氣體者，亦即例如芳香族如氯苯、氯甲苯（鄰-、間-、對-異構物）、二氯苯（鄰-、間-、對-異構物）、甲苯、二甲苯（鄰-、間-、對-異構物）、氯萘（所有異構物）或十氫萘。在室溫已呈氣體之物質組群中，氮為特別佳，因為此符合有關化學惰性準則極度佳，且較此處鈍氣（其造成相似大小等級的效果且具有甚至更低化學反應性）相當更便宜。僅在高於室溫呈氣體之物質組群中，較好為在方法中亦使用作為溶劑之物質。氯苯及二氯甲苯為特佳。在本發明情況下，惰性物質可再者根據其等於氣相方法中所在而特徵化。在室溫已呈氣體之物質（例如氮、鈍氣如氦或氬、及其他氣體如二氧化碳或一氧化碳）本質上呈具氯化氫（結合反應形成的氣體產物）之氣體形式被排放出方法，且因此必須被不斷地新鮮饋入。另一方面，僅在高於室溫呈氣體之物質並未

呈具氯化氫（結合反應的氣體產物）之氣體形式被排放，而是餘留於方法且可再次使用（適合者藉由蒸餾純化後）作為稀釋胺之惰性物質。

來自兩個組群，選擇惰性物質係取決於製造骨架條件。基於製造環境未特別需求下，氮係一向較佳，因為基於其低分子量此具有相較於二氯苯關於降低胺之汽化溫度顯著較大的效果，由於可顯著降低所需惰性物質之流的結果。然而，若其他製造環境徵收特別需求，例如處理（work up）光氣法中形成之氣體氯化氫，亦可有利從僅在高於室溫呈氣體之化合物組群（例如二氯苯）使用惰性物質。例如藉由文獻已知之狄侃 (Deacon) 法（WO2004 014845），亦即在觸媒存在下氧化，氯化氫可被處理成氯。若藉由狄侃法處理氯化氫以生成氯，其可藉由一氧化碳與氯反應被至少部分再次用於製備光氣，則可有利地取決於惰性物質流之確切量而使用可被冷凝之惰性物質（例如二氯苯），因為此情況下在狄侃法中省掉將氮排放出光氣法。若來自異氰酸酯方法之氯化氫氣體流含有相對大量的氮，由於在狄侃法中稀釋有用產物 HCl 氣體的結果，以致裝置之氣體負載增加，其導致更高的裝置費用。在狄侃法中從氯化氫之流排放出氮量再者與非無足輕重花費關聯且增加操作費用。然而，若所用在室溫已呈氣體之惰性物質的量未太高，若使用狄侃法處理形成之氯化氫，則亦可有利地使用氮或在室溫呈氣體之其他惰性物質。除了上述惰性氣體流中變異具有胺的汽化之問題外，藉由跟隨異氰酸酯製造之狄侃法氧化回收氯化氫以生成氯的情況下，惰性氣體流

中變異再者亦難以在狄侃法中處理氯化氫，以致此處非常特別有利使用根據本發明方法。

根據本發明方法之較好具體實例中，因此額外

(iii) 在光氣與胺反應中形成之 HCl 係於狄侃法中至少部分轉化成氯。

特別於一方面可較好利用在氣相光氣法中將惰性化合物添加至胺的汽化之優勢，在狄侃法中將氯化氫氣體轉化成氯從而無具有稀釋氯化氫氣體（結合反應的氣體產物）的缺點。較佳者，此情況中惰性物質係以下列用量添加

(iv) 導入具含有胺之流的反應器的惰性物質與饋入狄侃法的 HCl 之莫耳比率總是介於 >0 及 25 莫耳 % 之間，較好介於 >0 及 11 莫耳 % 之間，特別好介於 0.025 及 5 莫耳 % 之間。

根據本發明方法，光氣與芳香族胺之反應係於氣相進行。欲了解氣相中反應此處意指選擇反應條件係以計量加入之析出物、反應中間產物與產物、及惰性物質在反應期間通過反應空間時佔主導地呈氣相保留，特別達程度 ≥ 95 重量 %，較好達程度 ≥ 98 重量 %，特別好 ≥ 99 重量 %，非常特別好 ≥ 99.8 重量 % 及尤其達程度 ≥ 99.9 重量 %，各個案中以反應混合物重量為基準。在此情況下，中間產物為例如若使用二胺所形成之單胺基-單胺甲醯氯、二胺甲醯氯、單胺基-單異氰酸酯及單異氰酸基-單胺甲醯氯，及特別胺基化合物之氯化氫。

根據本發明光氣與芳香族胺之反應係在安排於反應器之至少一個反應空間進行，亦即欲了解反應空間意指

析出物與中間產物發生反應之空間，以及欲了解反應器意指含有反應空間之技術設備。此處反應器亦可含有數個反應空間。計量加入之析出物與中間產物一般經由至少一個混合設備饋入反應空間。根據本發明方法原則上可施予任何反應空間及反應器幾何。

根據本發明方法之進一步較好具體實例中，在混合析出物後達到胺基成為異氰酸酯基之轉化率為 80%、較好 90%、特別好 99%、非常特別好 99.5% 之反應空間，反應器擁有具恆定及／或擴大的流動經過截面積之旋轉對稱反應空間。

根據本發明方法原則上可施予任何程序。較好為 EP-A-1 935 876 中敘述之絕熱程序。然而，在等溫程序中亦有利於敘述之方法，儘管等溫程序可例如藉由外部冷卻放熱反應達到，由於氣相反應速度，造成反應器溫度非常快速變化，且由於冷卻劑系統慣性，該變化無法被充分快速補償，以致在反應溫度等溫程序情況下，變異亦出現於反應器中，有先前技藝敘述之缺點。

在進行光氣法前，較好汽化起始胺並加熱至 200°C 至 600°C，較好 200°C 至 500°C，特別好 250°C 至 450°C，且以至少一種根據上述定義惰性物質稀釋之形式饋入反應空間。

較佳者，使惰性物質饋入汽化，且特別佳者在胺至少完全或部分從液體轉化成氣相之時刻使惰性物質饋入汽化。然而，亦可想到原則上使惰性物質饋入胺從液體至少部分轉化成氣相之汽化下游位置。亦可能首先混合胺與惰性物質，以此裝載，或在適合容器中使惰性物質

冒泡，以及將以此方式獲得之流饋入汽化。

在室溫已呈氣體之惰性物質較好以氣體形式饋入汽化。僅在高於室溫呈氣體之惰性物質可以液體形式或氣體形式導入胺汽化，亦即於先前汽化後。然而，僅在高於室溫呈氣體之惰性物質亦可能首先在適合容器中視情況與胺以所欲比率混合，且以此方式獲得之流亦可能一起汽化。

若饋入之惰性物質於室溫呈氣體，較好以溫度 -30°C 至 600°C 、較好 0 至 500°C 、特別好 50 至 400°C 饋入汽化。各種裝置適合於達到此溫度，例如具冷卻劑或加熱劑之管束熱交換器或電操作加熱器或其他裝置。饋入在室溫呈氣體之惰性物質特別好在給定汽化壓力下具有胺沸點之溫度差異不大於 150°C ，較好不大於 100°C 。

若饋入之惰性物質僅在高於室溫呈氣體，若其呈氣體形式饋入反應器，其首先汽化且較好以溫度 200°C 至 600°C 、特別好以溫度 250°C 至 500°C 饋入胺汽化。饋入僅在高於室溫呈氣體之氣體惰性物質特別好在給定汽化壓力下具有胺沸點之溫度差異不大於 150°C ，較好不大於 100°C 。

熟習技藝人士已知之所有裝置適合於產生僅在高於室溫呈氣體的物質之氣體惰性流。

若僅在高於室溫呈氣體之物質首先與胺混合，惰性物質之溫度可寬廣變化。可能溫度範圍從 -30°C 至 200°C ，較好 0 至 180°C 。從胺與僅在高於室溫呈氣體之惰性物質所獲得的混合物亦可能一起加熱且通入汽化作為混合物。然而，亦可能分開加熱兩個流且僅在汽化中

組合其等。

原則上亦可能使用各種惰性物質之混合物。在室溫已呈氣體的物質及僅在高於室溫呈氣體的物質之混合物可為有利者。此可為較好者，特別若一方面降低汽化溫度的優勢與高純度氯化氫氣體（氣體結合的產物）組合。

根據本發明流比率(the ratio of the streams)之充分不變本質較好藉由不變及均勻（較好隨時間均勻）混合流而達到。特別是，流比率之充分不變本質係由較小的流（亦即饋入的惰性物質）以恆定用量且隨時間以穩定方式饋入之程序達到。

熟習技藝人士已知藉助以恆定且隨時間以穩定方式可饋入在室溫已呈氣體的惰性化合物之適合度量。然而，此處可提及舉例說明（但非限定）饋入的氣體流之氣體壓力充分高使可能調節及穩定進料。饋入的惰性物質之進料中壓力（亦即直接進入汽化器前的進料線）因此較好高於在汽化裝置中盛行之壓力。特別佳者，壓力為至少 10mbar，非常特別好至少 50mbar，及特別好至少 150mbar 高於汽化裝置中壓力。一般而言，壓力不超過 100mbar 更高。特別佳者，將呈氣體形式饋入反應器之惰性物質測量且以調節方式攪拌入反應器。適合測量儀器及調節儀器為先前技藝。同樣可能為其他度量。

若使用僅在高於室溫呈氣體之物質作為惰性物質，以及此物質係呈液體形式在汽化前與胺混合，流比率之充分不變本質係由混合液體流達到。為此，較小的流（亦即惰性流）係以恆定用量且隨時間以穩定方式饋入。熟習技藝人士已知以不變方式計量液體流之適合度量。可

實現且亦可想到以恆定用量及隨時間以穩定方式之適合計量，例如用計量泵但裝填入容器及混合（例如藉助於攪拌器）。同樣可能為其他度量。

較佳者，此等度量確保在 20 分鐘期間內，惰性物質之莫耳流或所有惰性物質之莫耳流總和變化不超過 99%，較好不超過 80%，特別好不超過 60%。結果，避免所有惰性物質之莫耳流總和與胺基之莫耳流的比率顯著變異，以致在 20 分鐘期間內，此比率變化不超過 99%，較好不超過 80%，特別好不超過 60%。

結果有效減少或完全避免上述關於擾動惰性氣體流之問題。藉由對反應器堅持惰性物質與胺基之莫耳比率於含有胺與惰性物質之流中為 >0 及 $<45\text{mol}\%$ ，較好 >0 至 $25\text{mol}\%$ 及特別好 0.1 至 $10\text{mol}\%$ ，確保胺之溫和汽化。

較佳者，再者藉由避免氯化氫（結合反應之氣體產物）材料流中組成變異之此等度量而確保。以此方式隨時間穩定氯化氫之氣體流的組成，避免狄侃法中擾動。

汽化起始胺可於所有已知汽化裝置中進行。較好使用在降膜式蒸發器上以高循環輸出帶領小工作內容之汽化系統，其中為了使起始胺暴露於熱最小化，藉由進料至少一種惰性物質協助汽化操作。

在特別好具體實例中，使用在至少一個微熱交換器或微蒸發器上循環小工作內容之汽化系統。使合適用於胺的汽化之熱交換器係揭示如於 EP-A-1 754 698。根據本發明方法中較好使用 EP-A-1 754 698 之段落[0007]至[0008]及[0017]至[0039]所揭示之裝置。

胺與至少一種惰性物質之汽化混合物亦可含有未汽化的胺滴含量，且使用僅在高於室溫呈氣體之彼等惰性物質情況中，在某些環境下亦額外有未汽化的惰性物質含量。胺與惰性物質之汽化混合物可因此呈氣溶膠形式。然而較佳者，胺與惰性物質之汽化混合物本質上不含有未汽化的胺及／或未汽化的惰性物質之滴，即最大 0.5 重量％、特別好最大 0.05 重量％胺與惰性物質之汽化混合物（以胺與惰性物質之汽化混合物總重量為基準）係呈未汽化的小滴形式。胺與惰性物質之汽化混合物的剩餘部分係呈蒸汽形式。非常特別佳者，胺與至少一種惰性物質之汽化混合物不含有未汽化的含量之滴。較佳者，在汽化後，胺與至少一種惰性物質之混合物經由後熱器被引向所欲使用溫度。

起始胺／惰性物質之汽化及過熱再者較好以數個階段進行，以便在胺與至少一種惰性物質之氣體流中避免未汽化的小滴。特別好為在汽化與過熱系統間合併液滴分離器及／或汽化裝置亦具有液滴分離器功能之多階段汽化及過熱步驟。適合液滴分離器係敘述於如「Droplet Separation」，A. Bürkholz, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim—New York—Basle—Cambridge, 1989。特別好為造成低壓損失之液滴分離器。非常特別佳者，胺與至少一種惰性物質之汽化混合物經由至少一個亦擔任液滴分離器之後熱器被引向所欲使用溫度。特別佳者，此後熱器具有液體排放，以便確保分離器之不變倒空。在流動方向中離開最後過熱器後，以平均停留時間較好為 0.01 至 60 秒、非常特別好為 0.01 至 30 秒、特別好為 0.01

至 15 秒，將已預熱至預期溫度的胺與至少一種惰性物質之混合物饋入反應器或其反應用混合設備。再度形成小滴之風險係經由技術度量於此處抵消，如足夠絕緣以避免由輻射之損失。在進入反應器前，藉由產生胺與至少一種惰性物質之本質上無小滴的氣體流，顯著增加反應器運作時間。

在較好具體實例中，在無調節設備下，對反應器或其至少一個混合設備進料胺與至少一種惰性物質之氣體流以低壓損失發生。然而，同樣可能為調節進料。亦可能將胺與至少一種惰性物質之氣體流分開成數個部分流，其然後如 EP-A-1 449 826 段落[0019]至[0022]中敘述饋入反應空間，或如 WO2008/055898 第 8 頁第 25 行至第 15 頁第 31 行及特別是第 23 頁第 19 至 31 行敘述饋入數個混合設備。在分開胺與至少一種惰性物質之氣體流情況中，部分流之進料較好亦在無額外調節設備下以低壓損失發生。然而，亦可能為部分流之分別調節進料。

根據本發明方法中，有利地使用超過有關欲被反應胺基之光氣。較佳者，光氣與胺基之莫耳比率呈現 1.1 : 1 至 20 : 1，較好 1.2 : 1 至 5 : 1。光氣亦被加熱至溫度 200°C 至 600°C，且視情況同樣以至少一種根據上述定義的惰性物質稀釋，亦被饋入反應空間。

在較好具體實例中，對反應器或其至少一個混合設備發生調節進料光氣流。然而，同樣可能在無調節設備下以低壓損失進料。亦可能將光氣流分開成數個部分流，其然後如 WO2008/055898 第 8 頁第 25 行至第 15 頁第 31 行及特別是第 23 頁第 19 至 31 行敘述饋入反應器



數個混合設備。亦可能對數個反應器進料部分流。在分開光氣流情況中，較好發生分開調節進料光氣部分流。

在較好絕熱反應程序下，考慮到適合反應時間，使分別加熱的反應配偶體(partners)經由至少一個混合設備導入至少一個反應空間、混合、及反應，較好進行根據本發明方法。然後藉由冷卻氣體流冷凝異氰酸酯，一直降低到高於對應胺甲酸氯化物之分解溫度的溫度發生冷卻，即例如於 TDA 情況中為甲苯二胺鹽氯(toluylenediamine acid chloride)。

胺基與光氣反應以產生異氰酸酯之必要停留時間係介於 0.05 至 15 秒，其取決於所用胺之本質、起始溫度、（若適當）反應空間中絕熱增加溫度、所用胺與光氣之莫耳比率、至少一種惰性物質之本質與用量、及所選反應壓力。

特別好使用具本質上旋轉對稱反應空間之反應器，其中將氣體析出物及至少一種惰性物質根據噴射混合器原理（參見 *Chemie-Ing.-Techn.* 44 (1972) 第 1055 頁，圖 10）饋入至少一個混合空間。關於此點，饋入的物質流（亦即在一方面胺與至少一種惰性物質及在另一方面視情況以惰性物質稀釋之光氣）較好以速度比率 2 至 20、特別好 3 至 15、非常特別好 4 至 12 進入至少一個反應器之混合空間。較佳者，關於此點，胺與至少一種惰性物質之混合物以較高流速饋入反應器之至少一個混合空間。

較佳者，反應空間及任何混合部件或混合空間皆不具有可引起暴露於熱而有次級反應結果（例如三聚異氰

酸酯或碳二醯亞胺形成)之加熱表面或可引起冷凝而有沉澱物結果之冷卻表面。成分較好以此方式絕熱反應，與由輻射及傳導之任何損失無關。關於此點，在混合單元及反應器中或在反應器中，絕熱溫度增加係經由溫度、析出物流之組成及相對計量、及混合單元及反應器中停留時間而單獨建立。

在反應空間中已發生光氣反應後，較好包括至少一種異氰酸酯、光氣、至少一種(較好確切為一種)惰性物質及氯化氫之氣體反應混合物較好免除形成的異氰酸酯。此可例如將連續離開反應空間之反應混合物施予冷凝於惰性溶劑中而進行，如已推薦給其他氣相光氣法(EP-A-0 749 958)。

然而較佳者，藉由根據本發明方法所用反應空間具有至少一個區域之程序進行冷凝，該區域中噴灑一或多個適合液體流(「驟冷液」)用於中止所用胺與光氣的反應以產生對應異氰酸酯。以此手段，如 EP-A-1 403 208 中敘述，快速冷卻氣體混合物可在未使用冷表面下進行。

根據本發明方法之特別好形式中，至少一個區域(冷卻區域)被整合成驟冷階段，例如已揭示於如 EP-A-1 403 208。在特別好形式中，使用數個冷卻區域。整合及操作此等至少兩個冷卻區域較好以驟冷階段實現。有關建造及操作揭示於 EP-A-1935 875。

代替整合反應器之至少一個冷卻區域與驟冷階段的組合，例如已揭示於 EP-A-1935 875，同樣可能為對應整合數個反應器之冷卻區域與驟冷階段的組合。然而較佳者，較好為整合具至少一個冷卻區域之反應器與驟冷階

段的組合。

根據本發明方法之較好具體實例中，在根據本發明所需反應條件下，所用反應器之產能容量(throughput capacity)為 $>1\text{t}$ 胺/小時，較好 2 至 50t 胺/小時，特別好 2 至 12t 胺/小時。此等數值特別好應用於甲苯二胺、1,6-二胺基己烷及異佛酮二胺。關於此點，欲了解產能容量意指每小時胺之陳述產能容量可反應於反應器中。

不顧選擇的冷卻本質，較好選擇至少一個冷卻區域溫度，以致一方面其高於與異氰酸酯相當的胺甲醯氯之分解溫度，且另一方面異氰酸酯及所用僅在高於室溫呈氣體之惰性物質達最大程度冷凝或達最大程度溶解於溶劑。過量光氣、氯化氫及在室溫呈氣體之惰性物質較好在冷凝或驟冷階段為最大程度未冷凝或未溶解。保持溫度 80 至 200°C 、較好 80 至 180°C 之溶劑（例如氯苯及／或二氯苯）、或保持此溫度範圍之異氰酸酯或異氰酸酯與氯苯及／或二氯苯的混合物特別適合於從氣體反應混合物選擇性單離異氰酸酯。基於在給定溫度、壓力及組成之物理數據，熟習技藝人士可容易預料多少重量含量的異氰酸酯冷凝於驟冷或在沒有冷凝下通過此。同樣容易預料多少重量含量的過量光氣、氯化氫及至少一種惰性物質在沒有冷凝或溶解於驟冷液中通過驟冷。

藉由隨反應空間之壓力梯度確保在沒有大體上逆混合下產生氣體反應混物流動（較好對於根據本發明方法）作為穿過反應空間的流動。壓力梯度較好存在介於一方面在混合前析出物進料線與另一方面來自冷凝或驟冷階段之出口間。較佳者，在混合前析出物進料線中絕

對壓力為 200 至 3,000mbar 及在冷凝或驟冷階段後為 150 至 2,500mbar。然而，為了確保所提直接流動及良好混合析出物之目的，此處必要僅維持從經由反應空間的析出物進料線至冷凝或驟冷階段後之壓力差異為較好至少 50mbar。

離開冷凝或驟冷階段之氣體混合物較好以適合洗滌液體之下游氣體洗滌而免除殘留異氰酸酯，且然後較好以本身已知方式而免除過量光氣。此可藉助冷阱、吸收於惰性溶劑中（如氯苯或二氯苯）進行或藉由在活性碳上吸附與水解進行。通過光氣回收階段之氯化氫氣體可以本身已知方式循環，用以回收光氣合成所需之氯。在其用於氣體洗滌後獲得之洗滌液體然後較好被至少部分使用作為在反應空間之對應區域中冷卻氣體混合物用之驟冷液。

隨後較好藉由蒸餾處理來自冷凝或驟冷階段的溶液或混合物而以純形式製備異氰酸酯。

【實施方式】

實施例

實施例 1（比較例）

使 20.5kmol/h 包括 2,4-及 2,6-甲苯二胺呈重量比 80 % 及 20 % 之混合物與 17.85kmol/h 氮一起於大約 280°C 汽化，並呈氣體形式以溫度高於 300°C 經過具下游異氰酸酯冷凝階段之旋轉對稱管式反應器。同時，同樣以溫度高於 300°C 平行將此氣體光氣饋入管式反應器。將通過噴嘴注射入混合區域且混合及進入反應空間。反應空間中反應於停留時間小於 10 秒內絕熱發生。使氣體混合物

通過冷凝階段並從而冷卻至氣體溫度大約 165°C 。將獲得的冷凝物饋入蒸餾順序並生成純 TDI。在隨後洗滌中用鄰-二氯苯洗滌未冷凝的氣體混合物，以及藉由吸收從過量光氣分離副產物 HCl。

8 分鐘內，氮量首先下降至大約 20% 原始量，依序然後上升至大約 150% 原始量。結果，TDA 量首先下降至大約 40% 原始量，依序然後上升至大約 125% 原始量。結果，反應器中平均停留時間改變大於 $\pm 10\%$ 。審視混合噴嘴顯示沉澱物。反應器外壁上測量之溫度變異為 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 。

實施例 2（根據本發明）

使 20.5kmol/h 包括 2,4-及 2,6-甲苯二胺呈重量比 80% 及 20% 之混合物與 17.85kmol/h 氮一起於大約 280°C 汽化，並呈氣體形式以溫度高於 300°C 經過具下游異氰酸酯冷凝階段之旋轉對稱管式反應器。同時，同樣以溫度高於 300°C 平行將此氣體光氣饋入管式反應器。將通過噴嘴注射入混合區域且混合及進入反應空間。反應空間中反應於停留時間小於 10 秒內絕熱發生。使氣體混合物通過冷凝階段並從而冷卻至氣體溫度大約 165°C 。將獲得的冷凝物饋入蒸餾順序並生成純 TDI。在隨後洗滌中用鄰-二氯苯洗滌未冷凝的氣體混合物，以及藉由吸收從過量光氣分離副產物 HCl。

20 分鐘內，以 TDA 氣體量為主之氮量變化不大於正／負 5%。反應器中平均停留時間改變不大於 6%，在反應器壁上測量無溫度變化。審視混合噴嘴顯示無沉澱物。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無



(民國 103 年 08 月 15 日送呈)
(Submitted on August 15, 2014)
103 年 8 月 15 日修(更)正本

七、申請專利範圍：

1. 一種連續製備異氰酸酯之方法，其係在反應器中於氣相有至少一種惰性物質存在下藉由對應胺與光氣反應，其特徵在於將含光氣之流及含有胺與惰性物質之流饋入反應器，其中惰性物質與胺基於流中之莫耳比率
 - (i) 總是 >0 及 <45 莫耳%，且
 - (ii) 在 20 分鐘期間內變化最大為 99%，以 20 分鐘期間開始的時間為基準。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於使用氮或一或多種鈍氣或其混合物作為惰性物質。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於使用氯苯、氯甲苯、二氯苯、甲苯、二甲苯、氯苯或十氫萘或其混合物作為惰性物質。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於
 - (iii) 在光氣與胺反應中形成之 HCl 係於狄侃 (Deacon) 法中至少部分轉化成氯。
5. 根據申請專利範圍第 4 項之方法，其特徵在於
 - (iv) 導入具含有胺之流的反應器的惰性物質與饋入狄侃法的 HCl 之莫耳比率總是介於 0 及 25 莫耳%之間。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於從汽化胺且惰性物質以氣體形式饋入之汽化器移除含有胺與惰性物質之流，進料中惰性物質之壓力直接在進入汽化器前為至少 10mbar 高於汽化器中之壓力。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於使用甲苯

103 年 08 月 15 日修正

二胺、二胺基己烷或異佛酮二胺作為胺。