

DIE PROBLEME DER GROSSBETRIEBLICHEN ERZEUGUNG DES TOLUYLENDIISOCYANATS

Von

Z. CSÜRÖS, R. SOÓS, J. DANCSÓ und L. SZEGHY

Lehrstuhl für Organisch-Chemische Technologie,
Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 28. September, 1966)

Die Reaktionen zwischen aromatischen Aminen und Phosgen haben große praktische Bedeutung. Die aromatischen Diisocyanate, die Grundstoffe der Kunststoffe vom Polyurethan-Typ können am einfachsten durch Phosgenilierung von Aminen dargestellt werden. Ebendeshalb haben wir uns zum Abschluß unserer früheren Arbeiten das Ziel gesetzt, die Möglichkeiten der industriellen Herstellung von Isocyanaten zu untersuchen.

Zur Untersuchung der technologischen Probleme der Isocyanatfabrikation bedurfte es eines ausführlichen Studiums der zwischen Aminen und dem Phosgen stattfindenden Reaktionen. Aus den Vorstudien [1] ging eindeutig hervor, daß im Laufe der Synthese des Isocyanats die Sicherung eines ständigen Phosgenüberschusses von überragender Bedeutung ist. Angesichts der hierzu erforderlichen großen Phosgenmengen ist es verständlich, daß Isocyanat wirtschaftlich nur im kontinuierlichen Betrieb hergestellt werden kann, bei dem das Phosgen regeneriert und in das System zurückgeführt wird.

Unter den kontinuierlichen Verfahren waren es folgende Lösungsmittel-Verfahren, mit denen wir uns in der Praxis befaßten:

a) Destillationsverfahren [2], bei dem die Aminlösung einem mit Phosgen gesättigten Lösungsmittel hohen Siedepunktes zugeführt und das entstandene Isocyanat kontinuierlich abdestilliert wurde (siehe Abb. 1).

b) Phosgenilierung in Analogie mit dem Bayerschen Verfahren [3, 4, 5, 6, 7], u.zw. in einem geeigneten Lösungsmittel in zwei Schritten, zunächst kalt in einem Mischgefäß, sodann warm in vertikalen Reaktorröhren (s. Abb.2).

c) Phosgenilierung in einem Mischreaktor [8, 9] beim Siedepunkt des Lösungsmittels und mit ständigem Phosgenüberschuß durch Aufgabe der heißen Aminlösung und gleichzeitige Entnahme der Lösung des Produktes (s. Abb. 3).

Die Destillation nahmen wir im Laboratoriumsmaßstab, in einer Glasapparatur vor. Zur eingehenderen Untersuchung der im Röhrenreaktor und im Mischreaktor vor sich gehenden Reaktionen richteten wir nach ähnlichen Vorversuchen eine Versuchsanlage ein, die der Entwicklung eines Verfahrens zur wirtschaftlichen Herstellung von Isocyanat dienen sollte.

1. Das Schlüsselproblem des Destillationsverfahrens bestand in der Wahl eines Lösungsmittels, das mit dem Isocyanat keine Reaktion eingeht, Phosgen gut löst und einen genügend hohen Siedepunkt besitzt, um das Abdestillieren des Isocyanats bei der Reaktionstemperatur zu ermöglichen. Zunächst mußte aber eine Methode zur Prüfung des Phosgenabsorptionsvermögens der Lösungsmittel entwickelt werden, die eine schnelle und relativ genaue quantitative Bestimmung des Phosgens in organischen Lösungsmitteln gestattet. Versuche nach mehreren Richtungen führten schließlich zu dem Ergebnis, daß sich hierzu die jodometrische Bestimmung eignet. Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich das durch Chlorierung des Diphyls gewonnene Produkt (Siedepunkt 196–201 °C bei 2 mm Hg Druck). Da in der Reaktion zwischen Amin und Phosgen das Amin nur mit dem Lösungsmittel gelösten Anteil des Phosgens reagiert, und da die ständige Zufuhr von Phosgen nur den möglichst schnellen Ersatz des verbrauchten Phosgens bezweckt, wurde in der Folge auch untersucht, inwieweit die Temperatur bzw. der Mischprozeß die Phosgenabsorption der Lösungsmittel beeinflußt. Aus den ermittelten Werten wurde die Geschwindigkeit der Aminzufuhr berechnet, wobei berücksichtigt wurde, daß das Phosgen, bezogen auf das Amin, in der Lösung stets mit einem Überschuß von mindestens 50% vertreten sein muß.

Für die Versuche mußte das Phosgen gereinigt werden, weil das in Flaschen gelieferte Phosgengas 3–4% Chlor, 8% Chlorwasserstoff und 2% Kohlendioxyd bzw. Kohlenmonoxyd enthielt. Bei der Phosgenilierung wirkt besonders das Chlor störend, weil unter seiner Wirkung als Nebenprodukte im Kern chlorierte aromatische Verbindungen entstehen, die die Verarbeitung in hohem Maße stören und die Ausbeute an Isocyanat beeinträchtigen können. Durch den Chlorwasserstoff wird die Konzentration des unerwünschten salzsauren Salzes im ersten Schritt der Phosgenilierung erhöht.

Die Reinigung im Laboratoriumsmaßstab wurde in zwei in Reihe geschalteten Kolonnen durchgeführt. In die erste Kolonne wurden dabei Antimonklumpen, in die zweite Zinkspäne eingebracht. Die Durchleitung des Gases durch die Kolonnen ergab praktisch chlor- und chlorwasserstofffreies Phosgen. Zur Trocknung des Gases schalteten wir noch einen Wascher mit konzentrierter Schwefelsäure ein. Die Phosgenmengen wurden mit Differentialmanometern und Rotametern gemessen.

Diesen Vorversuchen folgte die präparative Verwirklichung der Reaktion. Dem ausgewählten Lösungsmittel wurde unter intensivem Rühren und bei ständiger Zufuhr von Phosgen z.B. eine 20%ige Lösung von Anilin in o-Dichlorbenzol zugeleitet, u.zw. bei 170 °C, d.h. bei einer Temperatur, die über dem Siedepunkt des Isocyanats (162 °C), aber unter dem Siedepunkt des Amins (184,4 °C) lag. Auf diese Weise läuft die Reaktion in einer Stufe ab, und das entstandene Isocyanat destilliert mit dem Lösungsmittel des Amins über. Zur Destillation benutzten wir die in Abb. 1 dargestellte Anlage.

Nach dieser Methode gelang es, in einem Reaktorfassungsraum von 1000 ml Phenylisocyanat und 2,4-Toluylendiisocyanat mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 93–95% herzustellen. Der große Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß die erforderliche Anlage einfach ist, die Phosgenierung mit einer verhältnismäßig hohen Konversion in einer Stufe vor sich geht, daß sich das Produkt nur kurze Zeit auf hoher Temperatur befindet, daß es sich also nur wenig zersetzt und Nebenprodukte nur in minimalen Mengen anfallen.

2. Als Grundlage zur *Röhrenreaktor-Methode* diente das Bayerische Verfahren [3, 4, 5, 6, 7]. Im Röhrenreaktor geht die Darstellung des Diisocyanats in zwei Stufen vor sich.

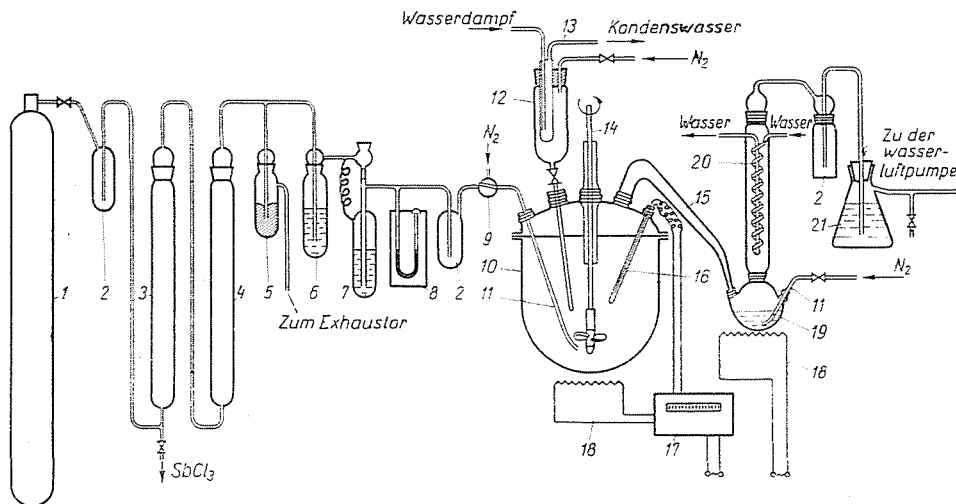


Abb. 1. 1. COCl_2 , Behälter. 2. Puffer Gefäß. 3. Turm mit Sb gefüllt. 4. Turm mit Zn gefüllt. 5. Überdruckregulator (mit Hg). 6. Trockner (mit H_2SO_4). 7. Diff. Manometer. 8. Manometer mit Hg. 9. Hahn mit zwei Bohrungen. 10. Reaktor (Glas). 11. Gaseintritt. 12. Tropftrichter mit Heizung und N_2 -Druck. 13. Dampfschlange (Heizung des Trichters). 14. KPG-Rührer mit Motor. 15. Destillationsaufsatz. 16. Eisen-Konstantan-Thermoelement. 17. Thermoregulator. 18. Elektrischer Heizer. 19. Produktsammler-Vorlage. 20. Rückflußkühler. 21. Wäscher (alkalisch)

Nachdem wir das Verfahren zunächst in einem Glasapparat im Laboratorium reproduziert hatten, bauten wir auf Grund der hierbei gewonnenen Erfahrungen eine Modellanlage aus säurefestem Stahl (s. Abb. 2).

Im Kaltphosgenierungsreaktor wurde das suspendierte oder gelöste Amin bei einer zwischen 0 und 10 °C schwankenden Temperatur mit dem in Überschuß vorhandenen Phosgen zur Reaktion gebracht; anschließend wurde das salzsaure Salz des Carbaminsäurechlorids in Form einer Suspension in o-Dichlorbenzol den Warmphosgenierungs-Röhrenreaktoren zugeführt. Hier läuft bei 160 °C auch die Reaktion der zweiten Amingruppe ab, wobei sich das Dicarbaminsäurechlorid in Diisocyanat umwandelt.

Unsere Phosgenierungsversuche führten wir zunächst mit einer 20%igen Lösung des 2,4-Toluyldiamins in *o*-Dichlorbenzol durch. Da eine 20%ige Lösung nur warm (70–80 °C) hergestellt werden kann, wurde das Amin dem Kaltphosgenierungs-Reaktor bei dieser Temperatur zugeführt, wobei gleichzeitig eine 25%ige Phosgenlösung in *o*-Dichlorbenzol mit einem Überschuß von 60% in den Reaktor gespeist wurde.

Unter diesen Bedingungen ging die Kaltphosgenierung bei Temperaturen zwischen 0 und 10 °C, unter intensivem Rühren (1000 U/min) in 8–10 Minuten nahezu quantitativ vor sich. In unseren kontinuierlichen Versuchen verursachte es jedoch Schwierigkeiten, die warme Aminlösung fortzubewegen.

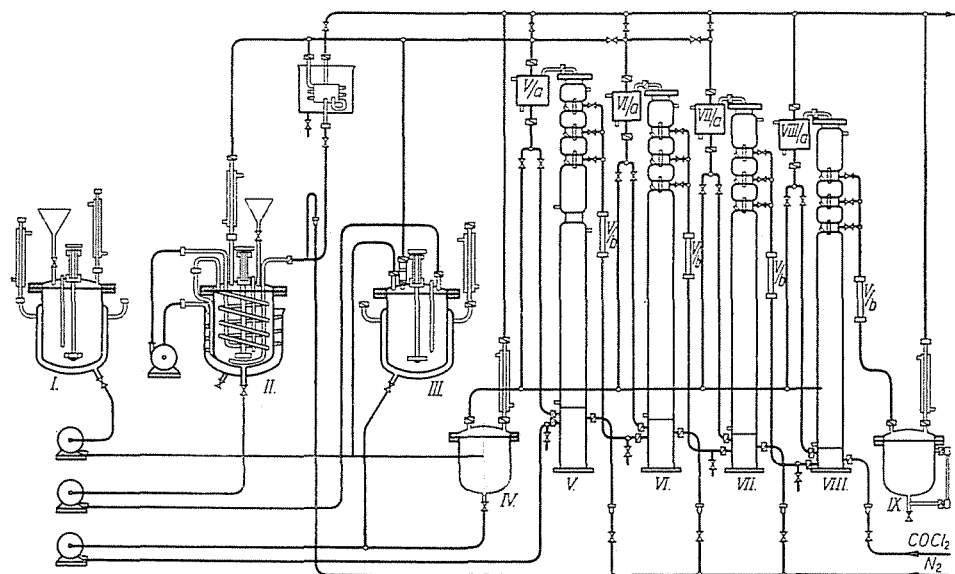


Abb. 2. I. Duplikator zur Lösung von Amin. II. Phosgen Kondensationsgefäß. III. Kaltphosgenierungsreaktor. IV. Lösungsmittelsammler. V. VI, VII, VIII. Reaktor-Türme. V/a, VI/a, VII/a, VIII/a Kühler. V/b Rotameter. IX. Produkten-Sammler-Vorlage

weil die aus der Lösung ausscheidenden Kristalle infolge der allmählichen Abkühlung die Rohrleitungen verstopften. Obzwar diese Verstopfung durch die Heizung der Rohrleitungen hätte verhindert werden können, schien es uns auf Grund der Versuche nicht zweckmäßig, in den auf 0 °C abgekühlten Reaktor eine warme Aminlösung einzubringen, weshalb wir auf die Verwendung einer Aminsuspension in *o*-Dichlorbenzol übergingen. Nach unseren Versuchen erwies sich als am besten geeignet jene Suspension, die Korngrößen bis zu 10–15 Mikron aufwies.

Die Reaktion mit der Suspension lief bei Temperaturen zwischen 0 und 10 °C, unter intensivem Rühren bei 1000 U/min (mit einem Phosgenüberschuß von 60%) in 3–4 Minuten ab und ergab in der Hauptsache das erwünschte

salzsaure Salz des Carbaminsäurechlorids. Die kürzere Reaktionsdauer ist der feineren Körnung zu verdanken; die im Reaktor bei 0 °C ausgeschiedenen grobkörnigen Kristalle ergeben eine weit längere Reaktionszeit.

Im Laufe der Warmphosgenierung wurde die Suspension — die noch einen Überschuß an Phosgen enthält — im ersten Kolonnen-Reaktor auf eine Temperatur von 160 °C erwärmt. Der zweiten und dritten Kolonne wurde dagegen bei der nämlichen Temperatur frisches Phosgen zugeführt. Dem Umsetzungsgrad entsprechend verdünnte sich das Reaktionsgemisch, weil das entstehende Diisocyanat flüssig ist und sich im *o*-Dichlorbenzol auflöst. In der vierten Kolonne wurde das nicht in Reaktion gegangene Phosgen und der zurückgebliebene Chlorwasserstoff bei 160 °C mit Stickstoff ausgetrieben. Das Endprodukt enthielt noch viel nicht in Reaktion gegangenes und ungelöstes Amin (etwa 15–20%), das vor der weiteren Verarbeitung abfiltriert wurde. Durch Vakuumdestillation des Filtrates wurde mit einer durchschnittlichen Ausbeute von etwa 65–70% Toluylendiisocyanat gewonnen.

Unsere Versuche wurden mit 10, 15 und 20 Gew.-%igen Suspensionen des 2,4- und 2,6-Toluyldiamins in *o*-Dichlorbenzol durchgeführt.

Außer der Ermittlung der optimalen Parameter wurden auch Versuche mit isomeren Gemischen des Toluyldiamins durchgeführt, die die Verschiebung des Verhältnisses der Isomeren im Laufe der Reaktion klären sollten. Hierbei gingen wir von einem isomeren Gemisch genau gemessener Mengen von 2,4- und 2,6-Diisocyanaten auf spektroskopischem Wege aus. Hierbei wurde festgestellt, daß sich bei vollständigem Ablauf der Reaktion das Isomerenverhältnis nicht verschiebt. Bei einer Konversion von weniger als 100% phosgenilisiert sich jedoch vornehmlich das 2,4-Diamin.

Aus unseren Versuchen zogen wir über das Verfahren folgende Folgerungen:

Das Verfahren erfordert die Verwendung von Grundstoffen hoher Reinheit. Die Herstellung der feinen Suspensionen ist kostspielig.

In dem Verfahren gliedert sich die Erzeugung von Isocyanat sowohl technologisch wie auch chemisch in zwei Stufen, was eine komplizierte und kostbare Einrichtung (in erster Linie Dosierungsanlagen) erfordert.

Zur Kaltphosgenierung wird der Phosgenüberschuß am zweckmäßigsten durch die Verwendung von flüssigem Phosgen gesichert, dies aber macht das Verfahren gefährlich.

Die lang andauernde Warmphosgenierung (3 Stunden) ist über den hohen Wärmeverbrauch hinaus auch deshalb unvorteilhaft, weil sie zu einer bedeutenden Verteerung (etwa 20%) führt, die — abgesehen von den materiellen Verlusten — auch die Reinigung des Produktes erschwert.

Die Warmphosgenierung erfordert einen etwa 4–5fachen Phosgenüberschuß. Die Reinigung und Rückführung des Phosgens in das Reaktionsgemisch ist kompliziert und mit hohen Kosten verbunden.

Der einzige Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß es sich zur Erzeugung von großen Isocyanatmengen eignet, wenngleich es an Wirtschaftlichkeit weit hinter der Schnellphosgenilierung im Mischreaktor zurückbleibt.

3. Unsere Versuche im Mischreaktor wurden zunächst in einer periodisch funktionierenden Anlage vorgenommen [8, 9]. Von diesem periodischen Verfahren erwarteten wir vom technologischen Gesichtspunkt aus nicht viel, dennoch hielten wir seine Untersuchung für zweckmäßig, weil sich die Phosgenilierung am wirtschaftlichsten und technisch am leichtesten auf diese Weise durchführen läßt, und weil die einzelnen Stufen der Phosgenilierung nach dieser Methode genau bestimmt werden konnten. Die hierbei gewonnenen Meßergebnisse und Erfahrungen lieferten die Grundlage zur Entwicklung des kontinuierlichen Verfahrens.

Die kontinuierliche Phosgenilierung im Mischreaktor verfolgte das Ziel, unter Ausschaltung der Kaltphosgenilierung das Isocyanat unmittelbar und schnell darzustellen. In diesen unseren Versuchen wurde die heiße Lösung des Amins in *o*-Dichlorbenzol dem mit Phosgen gesättigten auf 160 °C gehaltenen *o*-Dichlorbenzol kontinuierlich zugeführt, wobei das Reaktionsgemisch intensiv geführt und das Phosgen ständig ergänzt wurde. Ein Teil des Reaktionsgemisches wurde aus dem Reaktionsgefäß kontinuierlich entfernt.

In unseren Vorversuchen (s. Abb. 3) wurde die 15%ige Aminlösung aus dem mit einer Rührvorrichtung versehenen und auf 100 °C aufgeheizten Lösungsgefäß dem Reaktor mit einer heizbaren Kolbenpumpe zugeführt. Der Reaktor bestand aus einem mit einem 3-l Turborührer (1000 U/min) versehenen Duplikator aus säurefestem Stahl, der mit einer Thermosiphon-Ölheizung auf 160 °C aufgeheizt wurde. In den Reaktor wurden 1,8 l *o*-Dichlorbenzol eingenommen, wonach das Lösungsmittel bei 160 °C unter innigem Rühren mit 37 g Phosgen gesättigt wurde. Anschließend begannen wir bei gleichzeitigem Zufluß des Phosgens, das Amin zuzuführen. Phosgen ließen wir während der Reaktion stets in einem Maße zuströmen, welches im Reaktor einen Phosgenüberschuß von mindestens 50% verbürgte. Nach Eingabe von 100 ml einer 15%igen Aminlösung wurde — mit zunehmender Aminzufuhr — mit dem kontinuierlichen Abzug des Reaktionsgemisches in die Vorlage begonnen.

In der Vorlage wurde aus dem Reaktionsgemisch das gelöste Phosgen und die gelöste Salzsäure bei 160 °C mit trockenem Stickstoff ausgeblasen. Aus der reinen Lösung wurde das Isocyanat durch fraktionierte Vakuumdestillation gewonnen.

Auf diese Weise lief die gewünschte Reaktion zwischen dem Amin und dem Phosgen mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 70–72% schnell ab, und der Überschuß an Phosgen sowie die entstandene Salzsäure verließen das System durch den Rückflußkühler.

Nach unseren Untersuchungen enthielt das dem Mischreaktor entnommene Reaktionsgemisch noch etwa 12–15% nicht in Reaktion gegangenen

Amins bzw. Aminhydrochlorids. Durch Verzögerung des Abziehens kann dieser Anteil auf etwa 5–8% herabgesetzt werden, doch verringert sich hierdurch der Wirkungsgrad des Reaktors in hohem Maße und damit auch die im Reaktor je Zeiteinheit herstellbare Isocyanatmenge.

Zur Lösung dieses Problems wurden am Reaktor einige Änderungen vorgenommen (s. Abb. 4).

Dem Phosgenierungsreaktor wurde im Kaskadensystem ein Nachphosgenierungsreaktor gleichen Typs und gleicher Abmessungen angeschlossen-

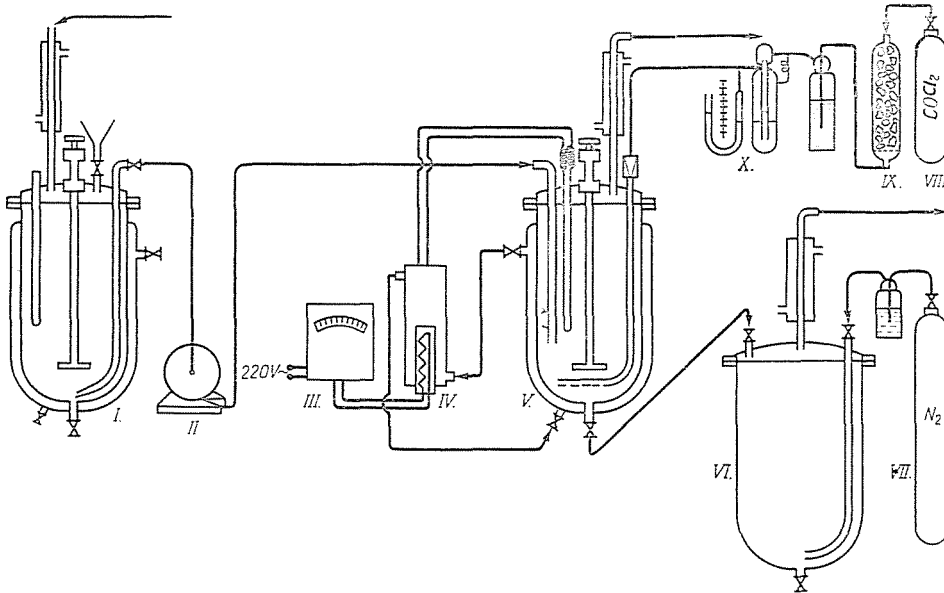


Abb. 3. I. Duplikator zur Lösung von Amin. II. Amin-Dosierpumpe. III. Thermoregulator. IV. Thermosiphon-Heizsystem. V. Phosgenierungsreaktor. VI. Reaktionsgemischsammler. VII. N_2 -Gasflasche. VIII. $CoCl_2$ -Gasflasche. IX. Trockner- und Wäscherturm. X. Diff. Manometer

sen, und statt mit der komplizierten Speisepumpe wurde die Aminlösung dem Reaktor durch eine geheizte Rohrleitung und durch ein Rotameter nach der Gravitationsmethode aufgegeben.

Die Vertreibung des Phosgens und des Chlorwasserstoffes bzw. die Verarbeitung des Isocyanats erfolgte auf die bereits beschriebene Weise.

Nach dieser modifizierten Methode konnten das 2,4- und das 2,6-Toluylen-diisocyanat bzw. deren isomere Gemische (im Verhältnis von 80/20 und 65/35), auf das Ausgangsamin bezogen, mit einer Ausbeute von 94–96% hergestellt werden.

Es wurden auch Versuche durchgeführt, um die optimale Aminkonzentration sowie den Zusammenhang zwischen der während der Reaktion auftretenden Verteuerung und der Reaktionstemperatur zu ermitteln.

Nach den Ergebnissen dieser Versuche kann die Aminkonzentration der Aminlösung zwischen 10 und 30% schwanken. Bei höheren Aminkonzentrationen läßt sich der erforderliche Phosgenüberschuß (mindestens 50%) schwer sichern, was die Nebenreaktionen fördert. Bei Aminkonzentrationen von weniger als 10% hingegen verursacht die Verarbeitung des in großen Mengen anfallenden Lösungsmittels Schwierigkeiten. Die optimale Aminkonzentration liegt zwischen 10 und 15%.

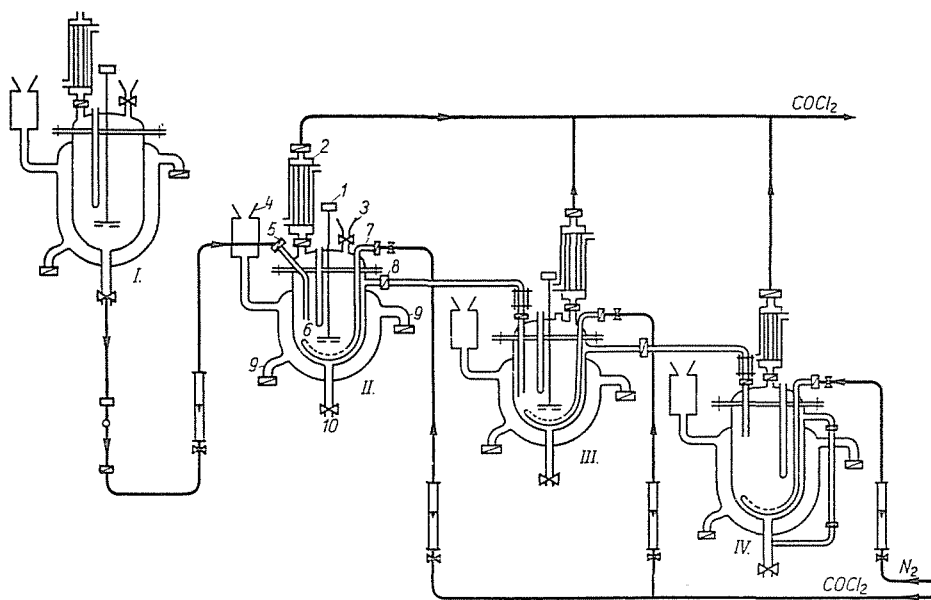


Fig. 4. Schema eines Schnell-Phosgenierungsapparates. I. Duplikator zur Lösung von Amin. II. Phosgenierungsreaktor. 1. Turbo-Rührer. 2. Rückflußkühler. 3. Dosierung. 4. Puffergefäß der Thermosiphon-Heizung. 5. Dosierung. 6. Thermometer. 7. COCl_2 Einleitungsrohr. 8. Überfluß. 9. Zur Thermosiphon-Heizung. 10. Abfluß. III. Nachphosgenierungsreaktor. IV. Sammel- und Ausblasgefäß

Wird die Temperatur der Reaktion unter 130°C gehalten, vermindert sich die Reaktionsgeschwindigkeit, und das als Zwischenprodukt entstehende Carbaminsäurechlorid zersetzt sich nicht vollständig in Isocyanat. Bei Temperaturen von mehr als 200°C nimmt dagegen die Verteerung in hohem Maße zu, und es kommt zur Zersetzung des Produktes.

Die Verteerung des Produktes nimmt zu, wenn der Phosgenüberschuß die berechnete Menge nicht um mindestens 50% übersteigt. In diesem Fall reagiert ein Teil des als Zwischenprodukt entstehenden Carbaminsäurechlorids mit dem im Reaktionsgemisch anwesenden Amin, wobei die entstehenden Diphenylcarbamidverbindungen teerige Ablagerungen verursachen. Ein 50% übersteigender Phosgenüberschuß ergibt andererseits keine merkbare Erhöhung der Ausbeute.

Zusammenfassung

Verfasser haben die für industrielle Herstellung von Isocyanaten geeigneten Methoden untersucht. Bei einem Vergleich der untersuchten Methoden der Diisocyanatdarstellung wurde festgestellt, daß sich zur technischen Darstellung von Isocyanat am besten die kontinuierliche Schnellphosgenilierung mit im Kaskadensystem verbundenen Mischreaktoren eignet. Der Vorteil dieses Verfahrens vor anderen besteht darin, daß es das Diisocyanat mit guter Ausbeute und in einem einfachen Arbeitsgang herzustellen gestattet. Infolge der minimalen Verteuerung gestaltet sich die Verarbeitung des Produktes leichter, und auch die zur fabrikmäßigen Darstellung erforderliche Anlage ist verhältnismäßig einfach.

Literatur

1. Csűrös, Z.—Soós, R.—SzeGHy, L.—Bitter, I.: *Periodica Polytechnica* (in Druck).
2. Dombrow, B. A.: *Polyurethanes*. New York, Reinhold, 1960.
3. Bayer A. G.: D. B. P. 949 227 (1956).
4. Bayer A. G.: D. B. P. 949 228 (1956).
5. Bayer A. G.: D. B. P. 952 086 (1957).
6. Bayer A. G.: D. B. P. 958 558 (1958).
7. Bayer A. G.: D. B. P. 1 017 161 (1960).
8. Böhme, O.—Mott, J.—Pfirschke, H.: U. S. P. 2 875 225 (1954).
9. Irwin, C. F.: U. S. P. 2 683 160 (1954).

Prof. Dr. Zoltán Csűrös
dr. Rudolf Soós
János Dancsó
Lajos SzeGHy

} Budapest XI. Műegyetem rkp. 3. Ungarn