

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
30. März 2017 (30.03.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2017/050776 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**B01J 19/00** (2006.01) **C07C 265/14** (2006.01)  
**C07C 263/10** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/072327

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. September 2016 (20.09.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
15186734.8 24. September 2015 (24.09.2015) EP

(71) Anmelder: **COVESTRO DEUTSCHLAND AG** [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: **KNAUF, Thomas**; Balgheimer Str. 89, 41542 Dormagen (DE). **MANZEL, Dirk**; Tirgrathsfeldweg 12, 47447 Moers (DE). **PLATHEN, Peter**; Husumer Weg 59, 47829 Krefeld (DE). **SPRIEWALD, Jürgen**; Ilexweg 47, 50769 Köln (DE).

(74) Anwalt: **LEVPAT**; Covestro AG Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim am Rhein (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ISOCYANATES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOCYANATEN

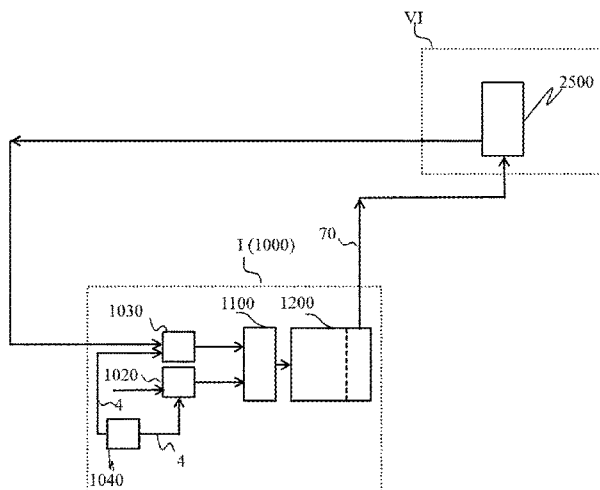


FIG. 2

(57) Abstract: The invention relates to a method for an economically and technically improved embodiment of a production interruption in a production method for isocyanates by phosgenation of the corresponding amines, in which the entire production plant is not closed while one or more parts of the plant is taken out of operation, rather the input materials and/or reaction products available in the production plant are recirculated through at least one part of the plant that has not been taken out of operation. The invention further relates to a plant for producing isocyanates and to a method for operating a plant for producing isocyanates.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2017/050776 A1



**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

**Veröffentlicht:**

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur in wirtschaftlicher und technischer Hinsicht verbesserten Ausgestaltung einer Produktionsunterbrechung in einem Herstellungsverfahren für Isocyanate durch Phosgenierung der korrespondierenden Amine, bei dem während der Außerbetriebnahme eines Anlagenteils oder mehrerer Anlagenteile nicht die ganze Produktionsanlage stillgelegt wird, sondern in der Produktionsanlage vorhandene Einsatzstoffe und/oder Reaktionsprodukte durch mindestens einen Teil der nicht außer Betrieb genommenen Anlagenteile in Kreislauffahrweise geführt werden. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung eine Anlage zur Herstellung von Isocyanaten und ein Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Herstellung von Isocyanaten.

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOCYANATEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur in wirtschaftlicher und technischer Hinsicht verbesserten Ausgestaltung einer Produktionsunterbrechung in einem Herstellungsverfahren für Isocyanate durch Phosgenierung der korrespondierenden Amine, bei dem während der Außerbetriebnahme eines Anlagenteils oder mehrerer Anlagenteile nicht die ganze Produktionsanlage stillgelegt wird, sondern in der Produktionsanlage vorhandene Einsatzstoffe und/oder Reaktionsprodukte durch  
5 mindestens einen Teil der nicht außer Betrieb genommenen Anlagenteile in Kreislauffahrweise geführt werden. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung eine Anlage zur Herstellung von Isocyanaten und ein Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Herstellung von Isocyanaten.

10 Die großtechnische Herstellung von Di- und Polyisocyanaten durch Umsetzung der korrespondierenden Amine mit Phosgen ist seit längerem aus dem Stand der Technik bekannt, wobei die Reaktion in der Gas- oder Flüssigphase sowie diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden kann (W. Siefken, Liebigs Ann. 562, 75 - 106 (1949)). Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten aus primären Aminen und Phosgen sind bereits mehrfach  
15 beschrieben worden, siehe beispielsweise Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. (1977), Band 13, S. 351 bis 353 sowie G. Wegener et. al. Applied Catalysis A: General 221 (2001), p. 303 - 335, Elsevier Science B.V. Es kommen dabei sowohl aromatische Isocyanate wie beispielsweise Methylendiphenyldiisocyanat (MMDI – „monomeres MDI“), Polymethylen-Polyphenylen-Polyisocyanate (das sind die höheren Homologen des MMDI, auch PMDI,  
20 „polymeres MDI“ genannt; diese fallen technisch stets im Gemisch mit MMDI-Anteilen an) oder Toluylendiisocyanat (TDI) als auch aliphatische Isocyanate wie z. B. Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder Isophorondiisocyanat (IPDI) weltweit zum Einsatz.

Die großtechnische Herstellung von Phosgen, das bei der Phosgenierung der entsprechenden Amine zum Einsatz kommt, aus CO und Chlor an Aktivkohle-Katalysatoren in einem  
25 Rohrbündelreaktor ist ebenfalls aus dem Stand der Technik bekannt (z.B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. Vol. A 19p 413f., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991). Dabei wird Kohlenmonoxid im stöchiometrischen Überschuss mit Chlor vereinigt und über einen Festbettkatalysator geleitet. Als Katalysator wird für industrielle Zwecke Aktivkohle eingesetzt, wobei die Auswahl einer geeigneten Aktivkohle bis heute empirisch erfolgt (Mitchell et  
30 al.: Selection of carbon catalysts for the industrial manufacture of phosgene; Catal. Sci. Technol., 2012, 2, 2109–2115).

WO 2009/037179 A1 befasst sich mit einem Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten mit möglichst geringer Bevorratung von Phosgen und möglichst geringer Menge an Phosgen, die sich

jeweils in den Verfahrensstufen befinden. Die Anmeldung schlägt hierzu ein Verfahren vor, in dem das in den Verfahrensstufen befindliche Phosgen im Wesentlichen gasförmig vorliegt.

WO 2013/029918 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung der korrespondierenden Amine mit Phosgen, das auch bei unterschiedlichen Auslastungen der Anlage ohne Probleme durchgeführt werden kann, insbesondere soll auch bei Betreiben der Anlage im Teillastbereich das Mischen und/oder die Reaktion in dem jeweils optimierten Verweilzeitfenster erfolgen, indem das Verhältnis von Phosgen zu Amin erhöht wird oder ein oder mehrere inerte Stoffe dem Phosgen- und/oder Aminstrom zugesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren soll es ermöglichen, eine bestehende Anlage bei unterschiedlichen Auslastungen mit gleichbleibender Produkt- und Verfahrensqualität zu betreiben. Dies soll die Anschaffung mehrerer Anlagen mit unterschiedlichen Nennkapazitäten einsparen.

Die Anmeldung lehrt, dass wesentliche Parameter einer Phosgenierung, wie insbesondere die Verweilzeiten der Reaktionspartner in den einzelnen Apparaten, für den Betrieb der Produktionsanlage bei Nennkapazität optimiert sind, was zu Problemen hinsichtlich Ausbeute und Produktreinheit führen kann, wenn die Anlage bei geringerer als Nennkapazität betrieben wird (vgl. S. 2, Z. 20 bis 36). Um die optimierten - engen - Verweilzeitfenster auch bei Teilauslastung (d. h. gegenüber Betrieb bei Nennkapazität mit reduziertem Aminstrom) erreichen zu können, wird vorgeschlagen, entweder den Phosgenstrom und/oder den Inertenanteil zu erhöhen (vgl. S. 3, Z. 5 bis 19), und zwar bevorzugt so, dass der Gesamt mengenstrom aller Komponenten im Wesentlichen dem bei Nennkapazität entspricht (vgl. S. 6, Z. 4 bis 8). Die Anmeldung erwähnt zwar An- und Abfahrprozesse in der Beschreibung des Hintergrunds der beanspruchten Erfindung auf S. 2, offenbart jedoch keinerlei technische Lehre zum konkreten Handeln, wie denn eine nicht in Betrieb befindliche Produktionsanlage (d. h. der Aminstrom und damit der Strom an produziertem Isocyanat sind gleich *null*) am vorteilhaftesten auf den angestrebten Betriebszustand der Nennkapazität gebracht wird, oder wie denn eine in Betrieb befindliche Produktionsanlage am vorteilhaftesten außer Betrieb genommen wird (d. h. der Aminstrom wird auf null reduziert, sodass kein weiteres Isocyanat mehr produziert werden kann). Die in der Anmeldung offenbarten technischen Maßnahmen (d. h. die Erhöhung des Phosgenstroms und/oder des Inertenanteils) sind ausschließlich im Zusammenhang mit der Problematik des *Betriebs* (d. h. der Aminstrom ist signifikant *größer* als null) einer Produktionsanlage bei geringerer als Nennkapazität bzw. mit der Problematik, wie eine bei Nennkapazität *betriebe*ne Anlage vorteilhafterweise auf den Betrieb bei geringerer als Nennkapazität umgestellt werden kann (siehe die Beispiele), zu sehen.

Der Reaktionsaustrag aus der Phosgenierstraße kann, wie in EP 1 546 091 B1 beschrieben, aufgearbeitet werden. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgt in einem

Schichtverdampfer, bevorzugt einem Fallfilmverdampfer, in dem Phosgen und HCl schonend verdampft werden.

US 5 136 087 (B) beschreibt ebenso die Entfernung von Phosgen aus der Reaktionsmischung der Phosgenierung mittels eines inerten Lösungsmitteldampfes, der aus der Lösungsmittelrückgewinnung der Phosgenieranlage stammen kann.

Eine mögliche Ausführungsform der Lösungsmittelabtrennung und -rückgewinnung ist in EP 1 854 783 B1 beschrieben. Di- und Polyisocyanate der Diphenylmethanreihe (MDI), die durch Umsetzung von in einem Lösungsmittel gelösten entsprechenden Aminen mit Phosgen gewonnen wurden, werden zuerst von Chlorwasserstoff und überschüssigem Phosgen befreit, und anschließend wird eine destillative Auftrennung dieser Rohlösung in Isocyanate und Lösungsmittel durchgeführt. Das Lösungsmittel wird in den Prozess zurückgeführt zur Herstellung von Lösungen der Einsatzstoffe der Polyisocyanatherstellung.

Die Güte eines Verfahrens zur Herstellung von Di- und Polyisocyanaten ist einerseits definiert durch den Gehalt des Roh-Produktes an unerwünschten Nebenkomponenten und Verunreinigungen, die durch unsachgemäße Reaktionsführung entstehen. Andererseits ist die Güte eines Verfahrens dadurch definiert, dass der gesamte Prozess ohne technischen Produktionsausfall oder Problemen, die zu einem Eingriff in den Prozess nötigen, betrieben werden kann und dass Verluste an Einsatzstoffen vermieden oder zumindest minimal gehalten werden.

Solche Probleme können beispielsweise beim „Anfahren“ (Inbetriebnehmen der Produktionsanlage) bzw. „Abfahren“ (Stilllegung der Produktionsanlage) der Phosgenierung der entsprechenden Amine auftreten. Derartige Probleme können beispielsweise sein, dass es zur Entstehung von Feststoffen kommt, die zu Anbackungen und Verblockungen an der Ausrüstung (Mischer, Düse, Reaktorwände, Leitungen, etc.) führen. Nachteilig ist des Weiteren, dass bei notwendigen Revisions-, Wartungs-, Reparatur- und Reinigungsarbeiten an oder in einem Reaktor oder einem sonstigen Anlagenteil regelmäßig immer alle Anlagenteile abgeschaltet werden müssen, da die Verfahrensschritte aufeinander aufbauen und somit immer sukzessive erfolgen. Dadurch muss die gesamte Anlage geleert werden, was zu einem erheblichen Materialausschuss führt und sehr zeitaufwändig ist. Des Weiteren muss Energie aufgewendet werden, um Reaktoren und Anlagenteile wieder auf die jeweiligen Betriebstemperaturen zu bringen. Solche Produktionsstillstände für Anlagenrevisionen, Reparatur- und Reinigungsmaßnahmen oder auftretende Rohstoff- oder Hilfsstoffmängel, geplant oder ungeplant, sind immer wiederkehrende Anlagenzustände, die einen erheblichen Einfluss auf das wirtschaftliche Betreiben einer kontinuierlich arbeitenden Anlage bzw. eines kontinuierlich arbeitenden Verfahrens haben.

Den beschriebenen Verfahren des Standes der Technik gelingt es zwar, mit hoher Ausbeute Di- und Polyisocyanate herzustellen, ohne dass es bei den Endprodukten zu einer QualitätseinbuÙe kommt, jedoch werden nur Verfahren beschrieben, die sich im Normalbetrieb befinden. Produktionsstillstände für Anlagenrevisionen, Reparatur- und Reinigungsmaßnahmen oder z. B. Rohstoff- oder Hilfsstoffmangel werden nicht berücksichtigt. Dabei sind Produktionsstillstände, 5 geplant oder ungeplant, immer wiederkehrende Anlagenzustände, die einen erheblichen Einfluss auf das wirtschaftliche Betreiben einer kontinuierlich arbeitenden Anlage haben.

Bei einem solchen Produktionsstillstand kann es sich um einen Revisionsstillstand handeln, der im Voraus geplant wird, wobei zu diesem Zweck die Anlage abgefahren, die Energiezufuhren 10 abgestellt und üblicherweise alle zu revidierenden Anlagenteile geöffnet und zum Zwecke der Prüfung gereinigt werden. Eine solche Revision kann eine oder mehrere Wochen dauern. Nach Beendigung der Revision wird die Produktionsanlage geschlossen, gegebenenfalls inertisiert, mit Hilfsstoffen versehen, und, nachdem die entsprechenden Energien und Rohstoffe zur Verfügung stehen, wieder angefahren. Ein Produktionsstillstand ist allerdings nicht zwangsläufig mit einem 15 Öffnen oder einem anderen mechanischen Eingriff in einen Reaktor oder einen anderen Apparat der Anlage verbunden, sondern kann auch mit dem Abstellen und erneuten Starten der Produktionsanlage aus diversen anderen Gründen in Verbindung stehen, wie z. B. bei einem Ausfall der Rohstoffversorgung. In einem solchen Fall wird die Anlage üblicherweise im Teillastbetrieb gefahren und muss im schlimmsten Fall, wenn die logistische Versorgungskette 20 unterbrochen ist, abgestellt werden. Des Weiteren können Produktionsstillstände durch Wartungs-, Reinigungs- oder Reparaturbedarf an der Produktionsanlage erzwungen sein. Hier spricht man üblicherweise von Kurzstillständen im Herstellungsprozess von Di- und Polyisocyanaten, wenn die Produktion bis zu einem Tag unterbrochen ist. Alle diese Produktionsstillstände zeichnen sich in der Praxis dadurch aus, dass es zu Produktionsverlusten kommt und dass beim Wiederauffahren der 25 Anlage, wenn z. B. inertisiert werden muss, Stickstoff verbraucht wird oder beim Aufheizen der Anlage oder der Einsatzstoffe Energien wie Dampf und Strom benötigt werden.

Dem Fachmann ist bekannt, dass ein semikontinuierlich oder kontinuierlich betriebener industrieller Prozess ausgehend von einer in Betrieb befindlichen Produktionsanlage nicht augenblicklich in einen Produktionsstillstand überführt werden kann, sondern vorher kontrolliert 30 abgefahren werden muss. Dies gilt auch für einen Anlagenausfall im Falle einer Havarie. Um nach dem Produktionsstillstand wieder produzieren zu können, muss die Anlage wieder auf die Prozessparameter vor dem Produktionsstillstand hochgefahren werden. Edukte und Apparaturen müssen aufgeheizt werden, Apparate müssen gegebenenfalls inertisiert werden, die Belastung der Apparate mit den Edukten wird allmählich auf den angestrebten Soll-Wert gesteigert. Während 35 dieser Anfahrphase geht also weiterhin Produktionsmenge verloren, und es muss überproportional

viel Energie aufgewendet werden, um die ausgekühlte Anlage zum Anfahren vorzubereiten und sie dann auch unter Beachtung aller betriebsrelevanten Parameter auf den gewünschten Sollwert hochzufahren.

Wünschenswert wäre also ein Verfahren, bei dem es durch einfache Maßnahmen ermöglicht wird, Produktionsstillstände beim Betreiben des Herstellungsprozesses von Di- und Polyisocyanaten hinsichtlich Zeitaufwand, Energieverbrauch, Hilfsstoff- und Rohstoffverbrauch und/oder Verringerung von Abfällen zu optimieren. Dieses würde in nicht unerheblichem Ausmaß zu einer Verbesserung der Produktivität bzw. Wirtschaftlichkeit eines kontinuierlich betriebenen Verfahrens bzw. einer entsprechenden Produktionsanlage führen.

Überraschend wurde gefunden, dass diese Aufgabe für einen Herstellprozess von Di- und Polyisocyanaten gelöst werden kann, wenn (vereinfacht ausgedrückt und ohne hierauf beschränkt zu sein) während eines Kurzstillstandes so viele Anlagenteile wie möglich in „Kreislauffahrweise“ gestellt werden, um nach der Maßnahme die Gesamtanlage schnellstmöglich wieder anfahren zu können. Überraschend wurde auch gefunden, dass der Energieverbrauch bei in für 30 Minuten bis zu 1 Tag in Kreislauf gestellter Anlage manchmal geringer ist als im Fall einer Komplettabschaltung der Anlage für einen Tag mit erneutem Wiederanfahren. Durch eine gezielte Kreislauffahrweise der nicht von dem Kurzstillstand betroffenen Anlagenteile werden vielfältige Vorteile realisiert, wie weiter unten noch näher erläutert wird.

Die vorliegende Erfindung stellt daher Folgendes bereit:

20 Ein **Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten (1)**, umfassend die Schritte:

I) Umsetzung eines Amins (2) mit Phosgen (3) in der Flüssigphase in einer **Reaktionsstrecke (1000)** umfassend

I.1) eine Einrichtung (1020) zur Bereitstellung eines Amins (2), bevorzugt in Form einer Aminlösung (20) in einem Lösungsmittel (4),

25 I.2) eine Einrichtung (1030) zur Bereitstellung von Phosgen (3), bevorzugt in Form einer Phosgenlösung (30) in einem Lösungsmittel (4),

I.3) eine Einrichtung (1040) zur Bereitstellung eines Lösungsmittels (4),

I.4) eine Mischeinrichtung (1100) zur Vermischung von Amin (2) oder Aminlösung (20) mit Phosgen (3) oder Phosgenlösung (20) und optional weiterem Lösungsmittel (4) und

30

- I.5) einen strömungstechnisch nach der Mischeinrichtung angeordneten Reaktionsraum (1200), dem optional eine Abscheidereinrichtung (1210) nachgeschaltet ist,
- wobei
- das Amin (2), bevorzugt in Form einer Aminlösung (20), mit einem Massenstrom  $m_2$  aus der Einrichtung 1020 und
- das Phosgen (3), bevorzugt in Form einer Phosgenlösung (30), mit einem Massenstrom  $m_3$  aus der Einrichtung 1030 sowie
- optional Lösungsmittel (4) aus der Einrichtung 1040 mit einem Massenstrom  $m_4$  in die Mischeinrichtung 1100 geführt und dort vermischt werden,
- die erhaltene Mischung im nachgeschalteten Reaktionsraum umgesetzt wird und
- in einen flüssigen, das Roh-Isocyanat und Lösungsmittel (sowie Spuren an Phosgen und Chlorwasserstoff) enthaltenden Strom (60) und einen gasförmigen, Phosgen und Chlorwasserstoff (sowie Spuren an Lösungsmittel) enthaltenden Strom (70) aufgetrennt wird;
- II) Trennung des flüssigen Stroms (60) aus Schritt I) in einen flüssigen, Lösungsmittel und Roh-Isocyanat (sowie Spuren an Phosgen) enthaltenden Strom (80) und einen gasförmigen, Phosgen und Chlorwasserstoff (sowie Spuren an Lösungsmittel) enthaltenden Strom (90) in einer **Destillationsvorrichtung (2100 – „Entphosgenierkolonne“)**;
- III) Trennung des flüssigen Stroms (80) in einen gasförmigen, Lösungsmittel (sowie Spuren an Phosgen) enthaltenden Strom (110) und eine flüssigen, Roh-Isocyanat (sowie Spuren an Lösungsmittel) enthaltenden Strom (100) in einer **Destillationsvorrichtung (2200 – „Lösungsmittelkolonne“)**;
- IV) Trennung des gasförmigen Stroms (110), bevorzugt nach dessen Verflüssigung in einem Kondensator (2310), in einen flüssigen, Lösungsmittel enthaltenden Strom (120) und einen gasförmigen, Phosgen enthaltenden Strom (130) in einer **Destillationsvorrichtung (2300 – „Lösungsmittelstripper“)**;
- V) Gewinnung eines flüssigen Isocyanat-Stroms (140) aus dem flüssigen Strom (100), wobei ein Nebenkomponenten und ggf. Lösungsmittel enthaltender gasförmiger Strom (150) anfällt, in einer **Destillationsvorrichtung (2400)**, optional umfassend die Abtrennung von



polymeren Isocyanatfraktionen in einer vorgeschalteten **Einrichtung zur Polymerabtrennung (2410 – „Polymerabtrennung“, PMA)** als Strom (141);

5 VI) Absorption der gasförmigen Ströme (70), (90) und (130) in Lösungsmittel (4) unter Erhalt eines flüssigen, Lösungsmittel und Phosgen enthaltenden Stroms (160) und eines gasförmigen, Chlorwasserstoff enthaltenden Stroms (170) in einer **Absorptionsvorrichtung (2500 – „Phosgenabsorber“)**;

VII) optional und bevorzugt, Absorption des gasförmigen Stroms (170) in Wasser oder verdünnter Salzsäure in einer weiteren **Absorptionsvorrichtung (2600 – „HCl-Absorptionskolonne“)**;

10 VIII) optional und bevorzugt, Reinigung von Abgasströmen mindestens aus VII), bevorzugt Reinigung von Abgasströmen aus allen vorhandenen Anlagenteilen, in einer **Vorrichtung zur Abgasreinigung (3000)**;

15 IX) optional und bevorzugt, Herstellung von Phosgen (3) aus Kohlenmonoxid und Chlor in einer **Phosgenerzeugungs-Vorrichtung (4000)**, welche mit der Einrichtung (1030) zur Bereitstellung von Phosgen verbunden ist;

wobei

20 bei einer Außerbetriebnahme eines Anlagenteils oder mehrerer Anlagenteile aus den Schritten (I) bis (IX), insofern diese durchgeführt werden, der Massenstrom  $m_2$  auf null reduziert wird und in mindestens einem der nicht außer Betrieb genommenen Anlagenteile der Ausgangsstrom dieses mindestens einen nicht außer Betrieb genommenen Anlagenteils

(i) in den jeweiligen Anlagenteil oder

(ii) in einen strömungstechnisch davor oder dahinter liegenden Anlagenteil geführt und von dort, optional über weitere nicht außer Betrieb genommene Anlagenteile, in den ausgehenden Anlagenteil

25

zurückgeführt wird (sog. „Kreislaufrichtung“). Auf diese Weise wird bewirkt, dass durch den mindestens einen nicht außer Betrieb genommenen Anlagenteil kontinuierlich ein Stoffstrom fließt. Bevorzugt wird in allen nicht außer Betrieb genommenen Anlagenteilen so verfahren, d. h. bevorzugt werden alle nicht außer Betrieb genommenen Anlagenteile gemäß (i) oder (ii) in

30

Kreislaufrichtung betrieben bzw. in eine Kreislaufrichtung eingebunden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine **Anlage zur Herstellung von Isocyanaten in der Flüssigphase**, wie sie weiter unten noch im Detail beschrieben wird und die sich für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eignet.

Schließlich ist ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein **Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Herstellung von Isocyanaten in der Flüssigphase**, was weiter unten noch im Detail beschrieben wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Regelbetrieb kontinuierlich betrieben. Dies bedeutet, dass die Anlagenteile aus den Schritten (I) bis (IX), insofern diese durchgeführt werden, während der Produktion, also während der Massenstrom  $m_2$  von null verschieden ist ( $m_2 \neq 0$ ), kontinuierlich mit den entsprechenden Eingangsströmen (z. B. Aminlösung und Phosgenlösung in die Mischeinrichtung 1100) beschickt werden und ihnen kontinuierlich die jeweiligen Produkte (z. B. der flüssige, das Roh-Isocyanat und Lösungsmittel (sowie Spuren an Phosgen und Chlorwasserstoff) enthaltende Strom (60) und der gasförmige, Phosgen und Chlorwasserstoff (sowie Spuren an Lösungsmittel) enthaltende Strom (70)) entnommen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist grundsätzlich zur Herstellung beliebiger aromatischer, aliphatischer und araliphatischer *Isocyanate (1)* geeignet. Bevorzugt eingesetzt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Methyldiphenyldiisocyanat (aus Methyldiphenyldiamin), Polymethylenpolyphenylenisocyanat (aus Polymethylenpolyphenylenpolyamin), Gemischen aus Methyldiphenyldiisocyanat und Polymethylenpolyphenylenisocyanat, Toluylendiisocyanat (aus Toluylendiamin), Xylylendiisocyanat (aus Xylyldiamin), Hexamethylenisocyanat (aus Hexamethyldiamin), Isophorondiisocyanat (aus Isophorondiamin) und Naphthyldiisocyanat (aus Naphthyldiamin), besonders bevorzugt von Methyldiphenyldiisocyanat, Gemischen aus Methyldiphenyldiisocyanat und Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanat sowie Toluylendiisocyanat. Ganz besonders bevorzugt eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Methyldiphenyldiisocyanat und Gemischen aus Methyldiphenyldiisocyanat und Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanat. Isocyanate (1) fallen im erfindungsgemäßen Verfahren mindestens in Strom (140) an, wobei (140) auch summarisch für verschiedene Isocyanat-Ströme (1) *unterschiedlicher Isomerenzusammensetzung* (140-1, 140-2, ...) stehen kann, sofern die Destillation in 2400 nicht nur eine Reinigung, sondern auch eine Isomerentrennung beinhaltet (siehe die Detailerläuterungen weiter unten). Daneben enthält auch der in besonderen Ausführungsformen anfallende Strom 141 Isocyanate (1), wobei Strom 141 vor allem *polymere Isocyanatfraktionen* (das sind Isocyanate (1), die sich von polymerisierten Aminen ableiten lassen, z. B. Polyisocyanate der Diphenylmethanreihe mit drei oder mehr Benzol-, „Kernen“) umfasst. Auch der in besonderen Ausführungsformen anfallende „Rückstandsstrom“ 143 (vgl. FIG. 1 und die

Detailerläuterungen dazu weiter unten) enthält noch Isocyanat, welches aus diesem Strom gewonnen werden kann.

Geeignete erfindungsgemäß einsetzbare inerte *Lösungsmittel (4)* sind dabei unter den Reaktionsbedingungen inerte Lösungsmittel wie z. B. Monochlorbenzol, Dichlorbenzol  
5 (insbesondere das *ortho*-Isomer), Dioxan, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Perchlorethylen, Trichlorfluormethan oder Butylacetat. Das inerte Lösungsmittel (4) ist bevorzugt im Wesentlichen frei von Isocyanat (Massenanteil < 100 ppm angestrebt) und im Wesentlichen frei von Phosgen (Massenanteil < 100 ppm angestrebt), worauf bei Einsatz von Recycleströmen zu achten ist. Bevorzugt wird daher nach einem Verfahren, wie in EP 1 854 783 A2 beschrieben, gearbeitet. Die  
10 Lösungsmittel können einzeln oder als beliebige Gemische der beispielhaft genannten Lösungsmittel eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Monochlorbenzol (MCB) oder *ortho*-Dichlorbenzol (ODB) eingesetzt.

Geeignete *Einrichtungen 1020, 1030 und 1040* sind beispielsweise Tankbehälter, wobei eine  
15 Einrichtung 1020, 1030 oder 1040 jeweils auch mehrere Tankbehälter (z. B. in Gestalt einer Tankfarm) umfassen kann.

Geeignete *Mischeinrichtungen 1100* sind aus dem Stand der Technik hinreichend bekannt.

Der *Reaktionsraum 1200* ist eine Verweilzeiteinrichtung, in welcher das in der Mischeinrichtung 1100 erhaltene Gemisch ausreichende Gelegenheit zum Ausreagieren erhält. Geeignete Apparate sind aus dem Stand der Technik hinlänglich bekannt.

20 Die Trennung des rohen Verfahrensproduktes in den flüssigen Strom 60 und den gasförmigen Strom 70 erfolgt im Reaktionsraum selber oder in einer nachgeschalteten *Abscheidereinrichtung 2010*. Es ist auch möglich, die Mischeinrichtung und den Reaktionsraum oder die Mischeinrichtung, den Reaktionsraum und die Abscheidereinrichtung oder den Reaktionsraum und die Abscheidereinrichtung in einen einzigen Apparat (z. B. in einen entsprechenden Reaktor) zu  
25 integrieren. Erfindungsgemäß können auch mehrere Mischeinrichtungen und/oder Reaktionsräume und/oder, sofern vorhanden, Abscheidervorrichtungen, seriell oder parallel geschaltet sein; z. B. in Form einer Kaskade mehrerer in Serie geschalteter Reaktoren. (Mit anderen Worten, in erfindungsgemäß verwendeten Bezeichnungen wie „*eine Mischeinrichtung*“, „*ein Reaktionsraum*“ und dgl. ist das Wort „*ein(e)*“ als unbestimmter Artikel und nicht als Zahlwort aufzufassen.  
30 Gleiches gilt selbstverständlich auch für andere Apparate auch anderer Anlagenteile).

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird in allen Ausführungsformen die „*Außerbetriebnahme eines Anlagenteils oder mehrerer Anlagenteile aus den Schritten (I) bis (IX), insofern diese durchgeführt werden*“, durchgeführt. Die „*Außerbetriebnahme*“ eines Anlagenteils meint dabei

dessen Stilllegung so, dass in dem Anlagenteil eine Revisions-, Reparatur-, Wartungs- oder Reinigungsmaßnahme durchgeführt werden kann. Die vorliegende Erfindung ist also mit solchen Produktionsstillständen befasst, die man als „Kurzstillstände“ zu Revisions-, Reparatur-, Reinigungs- oder Wartungszwecken in Teilen der Anlage oder z. B. infolge eines zeitlich  
5 begrenzten Mangels an Einsatzstoffen oder Hilfsstoffen bezeichnen kann. Die vorliegende Erfindung ermöglicht es, dass bei einer derartigen Maßnahme nicht die gesamte Produktionsanlage außer Betrieb genommen werden muss. Vielmehr ermöglicht es die vorliegende Erfindung, dass nicht von der Revisions-, Reparatur-, Wartungs- oder Reinigungsmaßnahme betroffene Anlagenteile bzw. die entsprechenden Verfahrensschritte in sog. „Kreislauffahrweise“  
10 weiterbetrieben werden können (freilich ohne, dass weiteres Isocyanat gebildet wird). Damit bleibt eine Komplettabschaltung der Anlage auf besondere (seltene) Fälle wie etwa den der vollständigen Anlagenrevision beschränkt.

Der Begriff „*Außerbetriebnahme*“ umfasst demnach erfindungsgemäß bei Vorhandensein von  $n$  Anlagenteilen im Sinne der vorliegenden Erfindung (siehe hierzu auch den folgenden Absatz),  
15 wobei  $n$  eine natürliche Zahl ist, die Außerbetriebnahme von maximal  $n - 1$  dieser Anlagenteile. Erfindungsgemäß wird also mindestens ein Anlagenteil nicht „außer Betrieb genommen“ (d. h. mindestens ein Anlagenteil wird nicht vollständig stillgelegt). Bevorzugt befasst sich die vorliegende Erfindung mit dem Fall der Außerbetriebnahme von 1 bis 2 Anlagenteilen, besonders bevorzugt von 1 Anlagenteil. Erfindungsgemäß wird daher bei Außerbetriebnahme eines  
20 Anlagenteils (oder mehrerer Anlagenteile, jedoch nicht aller Anlagenteile) in jedem Fall die Bildung weiteren Produkts unterbrochen (da der Massenstrom  $m_2$  auf null reduziert wird und daher kein weiteres Isocyanat mehr produziert werden kann).

Unter „*Kreislauffahrweise*“ wird im Rahmen dieser Erfindung verstanden, dass der Ausgangstrom eines Anlagenteils letztlich wieder als Eingangsstrom dieses Anlagenteils verwendet wird. Dies  
25 kann so geschehen, dass der Ausgangstrom unmittelbar wieder in denselben Anlagenteil zurückgeführt wird. Es ist auch möglich (und bevorzugt), dass der Ausgangstrom des ausgehenden Anlagenteils erst nach Durchlaufen eines weiteren Anlagenteils oder mehrerer weiterer Anlagenteile in den ausgehenden Anlagenteil zurückgeführt wird, wobei das weitere Anlagenteil oder die weiteren Anlagenteile dem ausgehenden Anlagenteil strömungstechnisch vor- oder  
30 nachgeschaltet sein können. Dabei ist mit „Anlagenteil“ das dem jeweiligen Schritt (I) bis (IX), insofern diese durchgeführt werden, entsprechende Anlagenteil einer Anlage zur Herstellung von Isocyanat (und bevorzugt auch Phosgen) durch das erfindungsgemäße Verfahren gemeint. Umfasst der jeweilige Schritt (I) bis (IX) mehrere Apparate, so kann jeder dieser Apparate als Anlagenteil aufgefasst werden. Eine erfindungsgemäße Kreislauffahrweise kann also bspw. die gesamte  
35 Reaktionsstrecke 1000 oder auch nur Teile davon umfassen. Es ist ebenfalls möglich, dass Anlagenteile aus mehreren Schritten von einer Kreislauffahrweise umfasst sind.

Die *Destillationsvorrichtung 2100* (die sog. „Entphosgenierkolonne“), die *Destillationsvorrichtung 2200* (die sog. „Lösungsmittelkolonne“), die *Destillationsvorrichtung 2300* (der sog. „Lösungsmittelstripper“), die *Destillationsvorrichtung 2400* sowie die optional vorhandene *Einrichtung 2410* (die sog. „Polymerabtrennung“), die *Absorptionsvorrichtung 2500* (der sog. „Phosgenabsorber“), die *Absorptionsvorrichtung 2600* (die sog. „HCl-Absorptionskolonne“), die *Abgasreinigungsvorrichtung 3000* und die *Phosgenerzeugungsvorrichtung 4000* können grundsätzlich so ausgestaltet werden und im Regelbetrieb betrieben werden wie aus dem Stand der Technik bekannt. In apparativer Hinsicht wird es im Allgemeinen bei bestehenden Produktionsanlagen jedoch erforderlich sein, zusätzliche Rohrleitungen, Ventile und dgl. vorzusehen, um die erfindungsgemäßen Kreislauffahrweisen realisieren zu können. Dies und andere Aspekte der Erfindung werden weiter unten noch näher erläutert.

Es versteht sich von selbst, dass die Anlagenteile neben den zuvor explizit aufgeführten Apparaten auch Peripheriegeräte wie etwa Pumpen, Wärmeaustauscher und dergleichen mehr umfassen können.

Ausführungsformen der Erfindung werden nachfolgend beschrieben. Sie können beliebig miteinander kombiniert werden, sofern sich aus dem Kontext nicht eindeutig das Gegenteil ergibt.

Die Herstellung von Isocyanaten **im Regelbetrieb** lässt sich exemplarisch wie folgt zusammenfassen (vgl. hierzu auch FIG. 1):

- a) Kernvorgang des Schritts I): das Amin wird mit Phosgen in einem Lösungsmittel zum entsprechenden Isocyanat umgesetzt, und das erhaltene rohe Verfahrensprodukt wird in einen flüssigen, das Roh-Isocyanat und Lösungsmittel (sowie Spuren an Phosgen und Chlorwasserstoff) enthaltenden Strom (60) und einen gasförmigen, Phosgen und Chlorwasserstoff (sowie Spuren an Lösungsmittel) enthaltenden Strom (70) aufgetrennt.
- b) Kernvorgang des Schrittes II): Abtrennung weiteren bei der Reaktion entstandenen Chlorwasserstoffes zusammen mit nicht umgesetztem Phosgen aus dem Strom 60 in der sog. Entphosgenierkolonne 2100,
- c) Kernvorgang des Schrittes III): Abtrennung von Lösungsmittel aus dem in Schritt II) erhaltenen flüssigen Strom 80 in der sog. Lösungsmittelkolonne 2200.
- d) Kernvorgang des Schrittes IV): Abtrennung von Phosgen aus dem in Schritt III) erhaltenen gasförmigen Strom 110, bevorzugt nach dessen Verflüssigung in einem Kondensator (2310), im sog. Lösungsmittelstripper 2300.

- e) Kernvorgang des Schrittes V): Abtrennung von Lösungsmittel aus dem im Schritt III) erhaltenen flüssigen Strom 100 mittels Destillation (2400), optional umfassend die Abtrennung polymerer Isocyanatfraktionen (141), unter Erhalt des Isocyanatstroms 140.
- f) Kernvorgang des Schrittes VI): Absorption der gasförmigen Ströme aus den Schritten I), II) und III) in einem Lösungsmittel im sog. Phosgenabsorber 2500.
- g) Kernvorgang des Schrittes VII) (optional): Absorption des in Schritt VI) erhaltenen Gasstroms 170 in Wasser oder verdünnter Salzsäure in der sog. HCl-Absorptionskolonne 2600.
- h) Kernvorgang des Schrittes VIII) (optional): Reinigung der Abgasströme aus Schritt VII), bevorzugt der Abgasströme aus allen Schritten, in einer Abgasreinigungsvorrichtung 3000.
- i) Kernvorgang des Schrittes IX) (optional): Herstellung von Phosgen aus Chlor und Kohlenstoffmonoxid in einer Phosgenerzeugungsvorrichtung 4000.

Die kontinuierliche Produktion des Isocyanats **in a)** erfolgt in einer Reaktionsstrecke nach einem aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren. Geeignete Verfahren sind beispielsweise in EP 2 077 150 B1, EP 1 616 857 A1, EP 1 873 142 A1, EP 0 716 079 B1 oder EP 0 314 985 B1 beschrieben. Konzentrationen und Mengenströme der Edukte Amin und Phosgen werden dabei jedoch bevorzugt so gewählt, dass sich in der Mischzone ein molares Verhältnis von Phosgen zu primären Aminogruppen von 1,1 : 1 bis 30 : 1, besonders bevorzugt von 1,25 : 1 bis 3 : 1, einstellt. Alle Verfahren für die Produktion eines Isocyanats in der Flüssigphase liefern ein rohes Verfahrensprodukt, das in eine Flüssigphase (60), enthaltend neben dem gewünschten Isoyanat gelösten Chlorwasserstoff, überschüssiges gelöstes Phosgen und Lösungsmittel, und eine Gasphase (70), enthaltend Chlorwasserstoffgas, überschüssiges gasförmiges Phosgen und gasförmiges Lösungsmittel, zerfällt bzw. aufgetrennt wird. Erfindungsgemäß umfasst ist auch eine Ausführungsform bei der der erhaltene Roh-Isocyanat-Strom 60 vor der weiteren Verarbeitung in b) eine Vorrichtung zur Spaltung von Carbaminsäurechlorid durchläuft.

Die weitere Abtrennung von Chlorwasserstoff und Phosgen aus dem flüssigen Roh-Isocyanat-Strom 60 in der sog. Entphosgenierkolonne 2100 **in b)** kann nach einem beliebigen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen, bevorzugt wie in DE-A-10260084 beschrieben.

Die weitere Abtrennung von Lösungsmittel aus so erhaltenen flüssigen Isocyanat-Strom 80 in der sog. Lösungsmittelkolonne 2200 **in c)** kann nach einem beliebigen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen, bevorzugt wie in EP 1 854 783 B1 beschrieben.

Die Abtrennung von Phosgen aus dem so erhaltenen gasförmigen Lösungsmittel-Strom 110, bevorzugt nach dessen Verflüssigung in einem Kondensator (2310), im sog. Lösungsmittelstripper 2300 **in d)** kann nach einem beliebigen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen, bevorzugt wie in EP 1 854 783 B1 beschrieben.

- 5 Die Abtrennung von Lösungsmittel aus dem im Schritt III) erhaltenen flüssigen Isocyanat-Strom 100 **in e)**, ggf. umfassend eine Polymerabtrennung, kann nach einem beliebigen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen. Geeignete Verfahren sind beschrieben in EP 1 854 783 A2 und EP 1 506 957 A1, oder auch in EP 1 371 635 B1.

- 10 Die Absorption der gasförmigen Ströme aus den Schritten I), II) und III) in einem Lösungsmittel im sog. Phosgenabsorber 2500 **in f)** kann nach einem beliebigen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen, bevorzugt wie in DE-A-10260084 oder EP 2 093 215 A1 beschrieben.

- 15 Die Absorption des so erhaltenen HCl-Gasstroms 170 in Wasser oder verdünnter Salzsäure in der sog. HCl-Absorptionskolonne 2600 zur Gewinnung von Salzsäure **in g)** kann nach einem beliebigen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen. Bevorzugt sind Verfahrensweisen, wie in EP 2 021 275 B1 und EP 1 743 882 B1 beschrieben.

Der Verfahrensschritt der Prozessabgasbehandlung **in h)** kann gemäß einem aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen.

- 20 Die kontinuierliche Produktion des Phosgens **in i)** kann grundsätzlich nach allen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren durchgeführt werden. Für die Ausführung dieses Schritts des erfindungsgemäßen Verfahrens kann ein „Kaltvereiniger“ entsprechend EP 1 640 341 B1 oder ein „Heißvereiniger“ entsprechend EP 0 134 506 B1 benutzt werden. Bei der sogenannten – bevorzugt eingesetzten – Heißvereinigung (siehe EP 0 134 506 B1) wird Phosgen durch Umsetzung von Chlor mit Kohlenmonoxid in Aktivkohle als Katalysator enthaltenen Rohrreaktoren unter  
25 gleichzeitiger Nutzung der anfallenden Reaktionswärme zur Erzeugung von Dampf umgesetzt. Dabei wird in einem ersten, gekörnte Aktivkohle enthaltenen Rohrreaktor mit einem lichten Rohrdurchmesser von maximal 100 mm 95 Vol.-% bis 98 Vol.-% des eingesetzten Chlors mit überschüssigem Kohlenmonoxid bei Reaktionstemperaturen von über 250 °C zu Phosgen  
30 umgesetzt. Die hierbei anfallende Reaktionswärme wird durch Verdampfungskühlung einer bei 150 °C bis 320 °C siedenden Flüssigkeit oder mit einer nicht-siedenden Flüssigkeit abgeführt, deren Temperatur am Reaktoraustritt mittels Zwangsumlaufpumpen und Temperaturregelung bei 150 °C bis 320 °C gehalten wird. Der den Reaktor verlassende flüssige oder dampfförmige Wärmeträger wird in einem mit Wasser als Kühlmedium beschickten Wärmetauscher unter Erzeugung von Dampf kondensiert und / oder auf eine unter der Temperatur des Wärmeträgers am

Reaktorausstritt liegende Temperatur abgekühlt und in den Reaktor zurückgeführt. Die den Reaktor verlassenden Reaktionsgase werden auf eine Temperatur von 50 °C bis 120 °C abgekühlt und anschließend in einen gekörnte Aktivkohle enthaltenden zweiten Reaktor geleitet, dessen Temperatur auf 50 °C bis 100 °C thermostatisch eingestellt und in dem die Umsetzung zu Ende geführt wird, so dass das den zweiten Reaktor verlassende Phosgen einen Restchlorgehalt von weniger als 50 ppmv aufweist. Das am Kopf des Reaktors austretende Phosgen wird, wie oben beschrieben, kondensiert.

Die erfindungsgemäße **Vorgehensweise bei Außerbetriebnahme eines oder mehrerer Anlagenteile** wird nachfolgend näher beschrieben:

10 Durch das Abstellen von  $m_2$ , also des Massenstroms an Amin, das optional mit Lösungsmittel verdünnt ist, in die Mischeinrichtung der Reaktionsstrecke aus Schritt I), wird sichergestellt, dass während der Unterbrechung, die, wie oben beschrieben, zum Zwecke der Revision, Wartung, Reparatur und/oder Reinigung eines Teiles der Herstellungsanlage durchgeführt wird oder durch einen Mangel an Rohstoff(en) und/oder Hilfsstoffe(n) verursacht wurde, die Reaktion in Schritt I) nicht weiter stattfindet. Hierbei ist es insbesondere bevorzugt, dass bei der Abstellung der Zufuhr von Amin die Zufuhr von Phosgen und Lösungsmittel nicht gleichzeitig mit unterbrochen wird. Vielmehr ist es bevorzugt, die Zufuhr des Lösungsmittels, das zur Verdünnung desamins und des Phosgens dient und die Zufuhr von Phosgen, das mit Lösungsmittel verdünnt ist, zeitverzögert (vorzugsweise mindestens 15 min, weiter bevorzugt mindestens 30 min und besonders bevorzugt mindestens 60 min nachdem  $m_2$  gleich null ist) zu unterbrechen. Damit wird gewährleistet, dass die Amin-Rohrleitung, die Mischeinrichtung und der Reaktor von Amin freigespült werden. Sollte die Unterbrechung länger als 3 Stunden dauern, dann kann auch Phosgen abgestellt werden, sodass dann nur noch Lösungsmittel über den Phosgenweg in die Mischeinrichtung und den Reaktionsraum fließt. Nachdem die Phosgenrohrleitung Phosgen-frei ist, kann man optional die Mischeinrichtung umfahren und lässt Lösungsmittel direkt in den ersten Reaktor laufen. Dann kann die Reaktionsstrecke des Schritts (I) in Kreislauffahrweise gebracht werden, d. h. den ausgetragenen, Lösungsmittel, Phosgen und Isocyanat enthaltenden Strom als Eingangsstrom der Entphosgenierkolonne aus Schritt (II) zu verwenden und von dort, wie bereits beschrieben, über die Destillation aus Schritt (V), die Strippkolonne aus Schritt (VI) und zurück zum ersten Reaktor der Reaktionsstrecke in Kreislauffahrweise zu fahren. Damit kann vorteilhafterweise erreicht werden, dass zum einen gegebenenfalls die Bildung von Nebenprodukten verhindert werden kann und zum anderen beispielsweise ein Verklumpen des Reaktionsgemisches unterbleibt. Damit kann effizient ein Verunreinigen des gewünschten Produktes, ein Verstopfen von Anlagenteilen wie beispielsweise Rohrleitungen, Ventilen und Pumpen, sowie Anbackungen und das Erzeugen von Ausschuss vermieden werden.



Wie bereits erwähnt, ist es möglich, die Isocyanat-Produktion in zwei oder mehr parallel geschalteten Produktionsstraßen (also Anlagen umfassend mindestens die Anlagenteile aus I) bis VI)) durchzuführen. Es ist ebenfalls denkbar, dass nur Teile einer Produktionsstraße (z. B. die Reaktorlinie umfassend die Mischeinrichtung 1100 und der Reaktionsraum 1200) mehrfach  
5 vorhanden sind und parallel betrieben werden. In solchen Fällen können zur erfindungsgemäßen Ausgestaltung einer Produktionsunterbrechung zunächst in einer Produktionsstraße bzw. Reaktorlinie ein Anlagenteil oder mehrere Anlagenteile außer Betrieb genommen werden und die anderen Anlagenteile dieser Produktionsstraße(n) bzw. Reaktorlinie(n), insofern erforderlich, in erfindungsgemäßer Kreislauffahrweise betrieben werden. Nicht von der Außerbetriebnahme  
10 betroffene Produktionsstraßen können weiter betrieben werden. Ebenfalls weiterbetrieben werden können im Falle mehrerer parallel betriebener Reaktorlinien innerhalb einer Produktionsstraße alle nicht von einer Produktionsunterbrechung betroffenen Reaktorlinien und die übrigen Anlagenteile der betroffenen Produktionsstraße. Alternativ ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung aber auch möglich, in allen Isocyanat-Produktionsstraßen bzw. Reaktorlinien, insofern erforderlich, die  
15 Produktion zu unterbrechen und nicht vollständig außer Betrieb genommene Anlagenteile gleichzeitig oder zeitnah nacheinander in Kreislauffahrweise zu überführen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine **Anlage (10000) zur Herstellung von Isocyanaten (1) in der Flüssigphase**, umfassend die Anlagenteile

- I) eine **Reaktionsstrecke (1000)** umfassend
- 20 I.1) eine Einrichtung (1020) zur Bereitstellung eines Amins (2), bevorzugt in Form einer Aminlösung (20) in einem Lösungsmittel (4),
- I.2) eine Einrichtung (1030) zur Bereitstellung von Phosgen (3), bevorzugt in Form einer Phosgenlösung (30) in einem Lösungsmittel (4),
- I.3) eine Einrichtung (1040) zur Bereitstellung eines Lösungsmittels (4),
- 25 I.4) eine Mischeinrichtung (1100) zur Vermischung von Amin (2) oder Aminlösung (20) mit Phosgen (3) oder Phosgenlösung (20) und optional weiterem Lösungsmittel (4) und
- I.5) einen strömungstechnisch nach der Mischeinrichtung angeordneten Reaktionsraum (1200) zur Durchführung der Phosgenierung, dem optional eine  
30 Abscheidereinrichtung (1210) nachgeschaltet ist, wobei der Reaktionsraum oder die Abscheidervorrichtung mit Abfuhrleitungen für einen flüssigen Strom (60) und einen gasförmigen Strom (70) versehen sind;

- II) eine **Destillationsvorrichtung (2100 – „Entphosgenierkolonne“)** zur Auftrennung des flüssigen Stroms (60) in einen flüssigen Strom (80) und einen gasförmigen Strom (90);
- III) eine **Destillationsvorrichtung (2200 – „Lösungsmittelkolonne“)** zur Trennung des flüssigen Stroms (80) in einen gasförmigen Strom (110) und einen flüssigen Strom (100);
- 5 IV) eine **Destillationsvorrichtung (2300 – „Lösungsmittelstripper“)** zur Trennung des gasförmigen Stroms (110), bevorzugt nach dessen Verflüssigung in einem **Kondensator (2310)**, in einen flüssigen Strom (120) und einen gasförmigen Strom (130);
- V) eine **Destillationsvorrichtung (2400)** zur Gewinnung eines flüssigen Isocyanat-Stroms (140) aus dem flüssigen Strom (100), wobei ein Nebenkomponenten und ggf. Lösungsmittel enthaltender gasförmiger Strom (150) anfällt, optional umfassend eine vorgeschaltete **Einrichtung zur Polymerabtrennung (2410 – „Polymerabtrennung“, PMA)** zur Abtrennung von polymeren Isocyanatfraktionen (141);
- 10 VI) eine **Vorrichtung zur Absorption (2500 – „Phosgenabsorber“)** der gasförmigen Ströme (70), (90) und (130) in Lösungsmittel unter Erhalt eines flüssigen Stroms (160) und eines gasförmigen Stroms (170);
- 15 VII) optional (und bevorzugt) eine **Vorrichtung zur Absorption (2600 – „HCl-Absorptionskolonne“)** des gasförmigen Stroms (170) in Wasser;
- VIII) optional (und bevorzugt) eine **Vorrichtung zur Aufarbeitung von Abgasströmen (3000)**, welche zur Aufarbeitung von Abgasströmen mindestens aus VII), bevorzugt zur Aufarbeitung von Abgasströmen aus allen vorhandenen Anlagenteilen, ausgestaltet ist;
- 20 IX) optional (und bevorzugt) eine **Vorrichtung (4000) zur Herstellung von Phosgen**, welche mit der Einrichtung (1030) verbunden ist;

wobei

25 **die Anlage (10000) derart ausgestaltet ist, dass** bei einer Außerbetriebnahme eines oder mehrerer der Anlagenteile I) bis IX), insofern diese vorhanden sind,

der Massenstrom  $m_2$  auf null reduziert wird und in mindestens einem der nicht außer Betrieb genommenen Anlagenteile der Ausgangsstrom dieses mindestens einen nicht außer Betrieb genommenen Anlagenteils

(i) in den jeweiligen Anlagenteil oder

- (ii) in einen strömungstechnisch davor oder dahinter liegenden Anlagenteil geführt und von dort, optional über weitere nicht außer Betrieb genommene Anlagenteile, in den ausgehenden Anlagenteil

zurückgeführt werden kann (sog. „Kreislauffahrweise“).

- 5 Die Ausgestaltung der Anlage zur Unterbrechung der Aminzufuhr bei Außerbetriebnahme eines oder mehrerer Anlagenteile wird dabei bevorzugt durch prozessleittechnische Einrichtungen realisiert. Geeignete Soft- und Hardware-Produkte sind kommerziell erhältlich und dem Fachmann bekannt.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Anlagenteile unabhängig voneinander auf aus rückgeführten Ausgangsströmen bestehenden Eingangsströmen geschaltet werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können verschiedene Anlagenteile gleichzeitig auf aus rückgeführten Ausgangsströmen bestehenden Eingangsströmen geschaltet werden. Dabei ist es bevorzugt, dass in jedem anderen, nicht außer Betrieb genommenen Anlagenteil der Ausgangsstrom, wie weiter oben erläutert, als Eingangstrom dieses oder eines  
15 anderen Anlagenteils verwendet werden kann und so letztlich in den ausgehenden Anlagenteil zurückgeführt wird. Weiterhin ist es bevorzugt, dass jedes nicht außer Betrieb genommene Anlagenteil auch Teil von zwei unterschiedlichen Kreislauffahrweisen sein kann. Wenn die Anlage ein Anlagenteil zur Phosgenerzeugung 4000 umfasst (Phosgenerzeugungsvorrichtung, IX), so ist es bevorzugt, dass dieses Anlagenteil bei einer Unterbrechung des Verfahrens lediglich abgestellt,  
20 aber nicht auf Kreislauffahrweise eingestellt wird. Für das Anlagenteil der Abgasreinigungsanlage 3000 (VIII) gilt, dass dieses Anlagenteil bevorzugt bei jedweder Unterbrechung des Verfahrens in Betrieb bleibt (Ausnahme: Totalstillstand für z. B. einen Revisionsstillstand). Bei Ausfall der Abgasreinigungsanlage 3000 (VIII) gilt, dass die komplette Anlage mit all ihren Anlagenteilen abgestellt wird.

- 25 Die erfindungsgemäße Anlage wird nachfolgend näher erläutert:

Vorzugsweise umfasst die **Reaktionsstrecke 1000 (I)** einen Aminvorlagetank, eine absperrbare Amindosierleitung und eine absperrbare Lösungsmitteldosierleitung zum Amin/Lösungsmittel-Mischer (1020), eine Rohrleitung für das Amin/Lösungsmittel-Gemisch zum Mischapparat von Phosgen- und Aminstrom (1100), einen Verflüssiger (nicht gezeigt) für das in dem  
30 Phosgenergenerator (4000) erzeugte Phosgen, einen Vorlagetank zur Herstellung eines Phosgen/Lösungsmittel-Gemisches (1030), eine absperrbare Phosgen/Lösungsmittel-Dosierleitung zum Mischapparat von Phosgen und Amin (1100) sowie eine absperrbare Lösungsmitteldosierleitung (nicht gezeigt) in die Verbindung zwischen Mischapparat der Phosgen-

und Amin-haltigen Eingangsströme (1100) und dem beheizbaren Reaktionsraum (1200) der Reaktionsstrecke (1000).

Es ist bevorzugt, die erfindungsgemäße Anlage so auszugestalten (insbesondere bevorzugt durch prozessleitetechnische Einrichtungen) und so zu betreiben, dass bei Außerbetriebnahme eines oder  
5 mehrerer von der Reaktionsstrecke I) verschiedener Anlagenteile (zunächst) nur der Aminstrom in den Mischapparat der Reaktionsstrecke I) abgestellt wird. Die Amindosierleitung wird vorzugsweise mit einem von Phosgen und Isocyanat weitgehend befreiten Lösungsmittelstrom (120) von Amin freigespült, und zwar für mindestens 10 min (in bevorzugter Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Anlage entsprechend dem Durchfluss von einem Sechstel der  
10 Lösungsmittelmenge, die pro Stunde bei Nennkapazität durch die Amindosierleitung gefahren wird), bevorzugt mindestens 20 min (in bevorzugter Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Anlage entsprechend dem Durchfluss von einem Drittel der Lösungsmittelmenge, die pro Stunde bei Nennkapazität durch die Amindosierleitung gefahren wird). Der Phosgen/Lösungsmittelstrom (30) läuft vorzugsweise 60 min (in bevorzugter Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Anlage  
15 entsprechend dem Durchfluss der Menge an Phosgen/Lösungsmittelstrom, die pro Stunde bei Nennkapazität durch die Phosgendosierleitung gefahren wird), bevorzugt mindestens 3 Stunden (in bevorzugter Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Anlage entsprechend dem Durchfluss der dreifachen Menge an Phosgen/Lösungsmittelstrom, die pro Stunde bei Nennkapazität durch die Phosgendosierleitung gefahren wird), weiter, um die Umsetzung des Amins in der  
20 Reaktionsstrecke sicherzustellen. Wenn kein anderer Abnehmer für Phosgen bereit steht, muss, sofern vorhanden, bei Abstellung der Aminzufuhr auch der Phosgenerator (4000) außer Betrieb genommen werden. Sollte der Produktionsstillstand länger als 12 Stunden dauern, dann wird auch das Phosgen/Lösungsmittel-Gemisch (30) abgestellt und die Phosgen/Lösungsmittel-Dosierleitung mit einem von Phosgen und Isocyanat weitgehend befreiten Lösungsmittel (160) durch die  
25 Reaktionsstrecke I) gespült. Bis zu einer Betriebsunterbrechung von 12 Stunden wird der Phosgen/Lösungsmittelstrom (30) zum Mischapparat 1100, durch den Reaktionsraum 1200, dann einerseits über die Gasphase (70) zur Phosgenabsorption (VI) und andererseits über den Flüssigablauf (60) des Reaktionsraums zum Entphosgenierer (II) und von dort über dessen Gasphase ebenfalls zur Phosgenabsorption (VI) geführt. In der Phosgenabsorption (VI) werden die  
30 gesammelten Gasphasen kondensiert, und restlicher Chlorwasserstoff wird abgetrennt. Die flüssige Phase wird zum Phosgenlösungstank 1030 und von dort zurück zum Mischapparat 1100 der Reaktionsstrecke I) geführt, wodurch die Kreislaufverfahrensweise etabliert ist (vgl. **FIG. 2 und 3**).

Die flüssige Phase des Entphosgenierers (II) wird zur Lösungsmitteldestillation (III) geführt, und das Lösungsmittel-haltige Kopfprodukt wird über die Lösungsmittelreinigung (IV) als flüssige  
35 Phase, die weitestgehend von Phosgen und Isocyanaten befreit ist, zum Lösungsmittelstank (1040) ebenfalls als Kreislauf zurück zum Mischapparat (1100) der Reaktionsstrecke I) gefahren (**FIG. 4**),

während die gasförmige Phosgen- und Lösungsmittel-haltige Phase der Lösungsmittelreinigung (IV) zur Phosgenabsorption (VI) ebenfalls im Kreis gefahren wird.

Bei Arbeiten am Mischapparat kann dieser außer Betrieb genommen werden und die Kreislauffahrweise mit dem Lösungsmittel aus der Lösungsmittelreinigung (IV), über den Lösungsmittel-  
5 Lösungsmittel- (1040) und dann hinter dem abgesperrten Mischapparat in den Einlauf des Reaktionsraums 1200 und über die Entphosgenierkolonne (II), und die Lösungsmitteldestillation (III) zurück zur Lösungsmittelreinigung (IV) betrieben werden. Verdampfte Anteile des im Kreis geführten Lösungsmittels werden über die Gasphase der Entphosgenierkolonne (II) und die flüssige Phase des Phosgenabsorbers (VI) in den Phosgenlösungstank (1030) gefahren.

10 Des Weiteren ist es bevorzugt, dass die **Destillationsvorrichtung 2100 (II)** der erfindungsgemäßen Anlage, in der das Roh-Isocyanat (60) aus I) in eine flüssige, organische Phase (80), umfassend Roh-Isocyanat und Lösungsmittel und eine gasförmige Phase (90), umfassend Phosgen und Spuren Lösungsmittel sowie Chlorwasserstoff, getrennt wird, eine Entphosgenierkolonne mit Verdampfer umfasst.

15 Die erfindungsgemäße Anlage ist bevorzugt so ausgestaltet (insbesondere bevorzugt durch prozessleittechnische Einrichtungen) und wird bevorzugt so betrieben, dass bei Außerbetriebnahme eines oder mehrerer von der Entphosgenierkolonne (II) verschiedener Anlagenteile dieses Anlagenteil weiter in Betrieb bleibt, um bis zu einer Betriebsunterbrechung von 12 Stunden den Flüssigablauf aus dem Reaktionsraum 1200 aufzunehmen, wobei die Gasphase, die nach  
20 Abstellung des Aminstromes zunehmend Chlorwasserstoff-frei wird, über den Phosgenabsorber (VI), den Phosgenlösungstank 1030, die Mischeinrichtung 1100 und den Reaktionsraum 1200 zurück zur Entphosgenierkolonne (II) im Kreis gefahren wird. Dabei wird die flüssige, organische Phase, die nach Abstellung des Aminstromes zunehmend Roh-Isocyanat-frei wird, über die Destillationsvorrichtung (III), die Lösungsmittelreinigung (IV) und den Lösungsmittel- (1040)  
25 und von dort über den Mischer und den Reaktionsraum in die Entphosgenierkolonne (II) im Kreis gefahren (**FIG. 4**).

Bevorzugt umfasst die **Destillationsvorrichtung 2200 (III)** der erfindungsgemäßen Anlage, in der das Roh-Isocyanat (80) aus II) in eine flüssige, Roh-Isocyanat und Lösungsmittel enthaltende Phase (100) und eine gasförmige, Lösungsmittel und restliches Phosgen enthaltende Phase (110),  
30 getrennt wird, zwei hintereinandergeschaltete Destillationskolonnen (in FIG. 1 nicht gezeigt), die an einem Vakuumsystem angeschlossen sind und mittels des Vakuumsystems bei Unterdruck betrieben und in die Vorrichtung zur Abgasreinigung (XIII) entlüftet werden, mit jeweils einem Verdampfer, einem Brüdenkondensationssystem und einem Wäscher, der mit Lösungsmittel

beaufschlagt wird, um Mitriss von Roh-Isocyanat in die Lösungsmittelreinigung (IV) zu verhindern.

Die erfindungsgemäße Anlage ist bevorzugt so ausgestaltet (insbesondere bevorzugt durch prozessleittechnische Einrichtungen) und wird bevorzugt so betrieben, dass bei Außerbetriebnahme  
5 eines oder mehrerer von der Destillationsvorrichtung (III) verschiedener Anlagenteile sie weiter im Unterdruck in Betrieb bleibt, um bis zu einer Betriebsunterbrechung von 12 Stunden den Flüssigablauf der Destillationsvorrichtung (II) aufnehmen zu können, wobei die von Spuren an Isocyanat befreite Gasphase kondensiert und über die Lösungsmittelreinigung (IV) und den daran angeschlossenen Lösungsmitteltank (1040), über den Mischer und den Reaktionsraum in den  
10 Trennapparat (II) zurück zur Destillationsvorrichtung (III) im Kreis gefahren wird. Dabei wird die flüssige, organische Phase über einen Roh-Isocyanat-Zwischenlagertank, der lediglich für eine Kreislauffahrweise von Schritt III) und/oder Schritt II) und/oder Schritt V) vorgesehen ist, und von dort in die Einlaufleitung zwischen der Destillationsvorrichtung (II) und der Destillationsvorrichtung (III) zurück in die Destillationsvorrichtung (III) im Kreis gefahren.  
15 Alternativ kann die flüssige, organische Phase über die erste Kolonne (2410) der Isocyanatreinigung (V), über den Roh-Isocyanat-Zwischenlagertank und von dort in die Einlaufleitung zwischen der Destillationsvorrichtung (II) und der Destillationsvorrichtung (III) zurück in die Destillationsvorrichtung (III) im Kreis gefahren werden.

Bevorzugt umfasst die **Destillationsvorrichtung 2300 (IV)** der erfindungsgemäßen Anlage, in der  
20 das vorgereinigte Lösungsmittel (110) aus Schritt III) von restlichem Phosgen befreit wird, eine mit einem Vakuumsystem versehene Strippkolonne mit Pumpenvorlage und Verdampfer, einer Pumpenvorlage für die Destillatausspeisung und einem Brüdenkondensationssystem, die mittels des Vakuumsystems bei Unterdruck betrieben und in die Vorrichtung zur Abgasreinigung (VIII) entlüftet wird.

Die erfindungsgemäße Anlage ist bevorzugt so ausgestaltet (insbesondere bevorzugt durch prozessleittechnische Einrichtungen) und wird bevorzugt so betrieben, dass bei Außerbetriebnahme  
25 eines oder mehrerer von der Destillationsvorrichtung (IV) verschiedener Anlagenteile sie weiter im Unterdruck in Betrieb bleibt, um bis zu einer Betriebsunterbrechung von 12 Stunden die in 2310 kondensierten Brüden aus (III) aufnehmen zu können, wobei das von Resten an Phosgen befreite  
30 Lösungsmittel über den Lösungsmitteltank (1040), die Mischeinrichtung 1100 und den Reaktionsraum 1200 in die Destillationsvorrichtung (II) und von dort über die Destillationsvorrichtung (III) zurück zur Destillationsvorrichtung (IV) im Kreis gefahren wird (vgl. **FIG. 4**). Alternativ kann das von Resten an Phosgen befreite Lösungsmittel über den Roh-Isocyanat-Zwischenlagertank aus (III), in die Einlaufleitung zwischen der Destillationsvorrichtung

(II) und der Destillationsvorrichtung (III), über die Destillationsvorrichtung (III) zurück in die Lösungsmittelreinigung (IV) im Kreis gefahren werden.

In der **Destillationsvorrichtung (V)** der erfindungsgemäßen Anlage wird das Roh-Isocyanat (100) aus Schritt III) von Spuren an Lösungsmittel und gegebenenfalls Nebenkomponenten befreit und in  
5 das/oder die Isocyanat(e) der gewünschten Reinheit und Zusammensetzung aufgetrennt. Die Destillationsvorrichtung (V) umfasst mindestens die **Destillationsvorrichtung 2400** und in besonderen Ausführungsformen ebenfalls die **Einrichtung zur Abtrennung polymerer Isocyanatfraktionen 2410**.

In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung, die insbesondere für die **Herstellung von Di- und Polyisocyanaten der Diphenylmethanreihe** (nachfolgend summarisch MDI) geeignet ist, umfasst die Destillationsvorrichtung (V) die **Einrichtung zur Polymerabtrennung (2410)**. In dieser Ausführungsform wird das Roh-Isocyanat aus III) (Strom 100 in FIG. 1) über eine Einspeisepumpe (nicht gezeigt in den Abbildungen) in diese erste Destillationseinrichtung (2410) mit Vakuumsystem geführt (durchgezogen gezeichnete Leitung für Strom 100 in FIG. 1; die  
15 gestrichelt gezeichnete Leitung für Strom 100 in FIG. 1 ist in dieser Ausführungsform nicht vorhanden). Die Einrichtung (2410) umfasst ferner einen Verdampfer (nicht gezeigt in den Abbildungen), eine mit Packungen gefüllte Kolonne, eine Pumpenvorlage für den Rücklauf auf die Packung der Kolonne (nicht gezeigt in den Abbildungen), eine Entlüftung (nicht eingezeichnet in den Abbildungen) in die Vorrichtung zur Abgasreinigung (VIII), ein Brüdenkondensationssystem mit einem Brüdenabzug für restliche Spuren an Lösungsmittel (ebenfalls nicht eingezeichnet in den  
20 Abbildungen), eine Destillat-Entnahmestelle für monomere Isocyanatfraktionen 142 (d. h. im Falle der Herstellung von Di- und Polyisocyanaten der Diphenylmethanreihe für Methylendiphenyldiisocyanat [MMDI – „monomeres MDI“]). Außerdem umfasst die Einrichtung (2410) einen Dampferzeuger und eine Kreislaufpumpe (beide nicht gezeigt in den Abbildungen)  
25 zum Produkttank (2430) zur Aufnahme des Sumpf-Ausgangsstroms der Einrichtung zur Polymerabtrennung (2410). Dieser Sumpf-Ausgangsstrom enthält die polymeren Isocyanatfraktionen (141), also im Falle der Herstellung von Di- und Polyisocyanaten der Diphenylmethanreihe ein Gemisch aus Polymethylen-Polyphenylen-Polyisocyanat [PMDI – „polymeres MDI“] und Methylendiphenyldiisocyanat [MMDI – „monomeres MDI“].

Die Destillationsvorrichtung (V) umfasst in dieser Ausführungsform ferner eine Pumpenvorlage mit Kreislaufpumpe (nicht gezeigt in den Abbildungen), in welche die monomeren Isocyanatfraktionen (142) aus der Destillat-Entnahmestelle der Einrichtung zur Polymerabtrennung (2410) eingespeist werden. Von dort wird der Strom (142) in eine zweite **Destillationsvorrichtung (2400)** zur Gewinnung von zusätzlichen Isocyanat-Zusammensetzungen und Isocyanat-Qualitäten,  
35 d. h. im Falle der beispielhaft genannten Herstellung von Di- und Polyisocyanaten der

Diphenylmethanreihe zur Gewinnung von (polymerfreien) Methylendiphenyldiisocyanat-Fractionen (MMDI-Fractionen), geleitet. Die Vorrichtung zur Reinigung und ggf. auch Auftrennung der monomeren Isocyanatfraktionen (2400) muss nicht wie in den Abbildungen gezeigt aus lediglich einer einzigen Destillationskolonne bestehen. Vielmehr kann 2400 in  
5 besonderen Ausführungsformen für mehrere, bevorzugt 4 bis 10 Destillationskolonnen stehen, die in Reihe und optional zum Teil auch parallel geschaltet sind, wobei diese Destillationskolonnen jeweils, wie für die Einrichtung 2410 beschrieben, ausgestattet sind. In diesen besonderen Ausführungsformen fallen dann mehrere Fraktionen (mit unterschiedlicher Isomerenzusammensetzung) an gereinigtem Isocyanat-Strom 140 an (etwa im Falle der beispielhaft  
10 genannten Herstellung von Di- und Polyisocyanaten der Diphenylmethanreihe eine Fraktion 140-1 aus überwiegend 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und eine Fraktion 140-2 aus einem Gemisch aus im Wesentlichen 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat). Gereinigtes Isocyanat 140 (oder 140-1, 140-2, ...) wird in den angeschlossenen Produkttank 2440 geleitet (im Falle mehrerer Isocyanat-Fractionen 140-1, 140-2, ... in mehrere Produkttanks 2440-1, 2440-2, ...). Mögliche  
15 Ausgestaltungen der Vorrichtung 2400 im Falle der Herstellung von Di- und Polyisocyanaten der Diphenylmethanreihe sind in DE 31 450 10 A1, FIG. 2 und FIG. 3 beschrieben. Die Beschränkung auf eine einzige Destillationskolonne 2400, einen einzigen Brüdenstrom 150 und einen einzigen Produkttank 2440 in den Abbildungen ist also lediglich der zeichnerischen Vereinfachung geschuldet. Die nicht zu kondensierenden Brüden (150) der Destillationsvorrichtung 2400 werden  
20 in das Abgassystem geleitet.

Es ist auch möglich, die **Destillationsvorrichtung (2400)** als Trennwandkolonne auszuführen, wobei dann verschiedene monomere Isocyanatfraktionen (im Falle der Herstellung von Di- und Polyisocyanaten der Diphenylmethanreihe Fraktionen mit den Isomeren des MMDI in unterschiedlicher Zusammensetzung) an verschiedenen Stellen der Kolonne gewonnen werden. Es  
25 können auch mehrere Trennwandkolonnen in Serie geschaltet werden, ggf. auch kombiniert mit Kolonnen ohne Trennwand, wie in EP 1 475 367 B1 beschrieben.

In einer anderen besonderen Ausgestaltung der Erfindung, die insbesondere für die **Herstellung von Toluyldiisocyanat (TDI)** geeignet ist, wird auf die Einrichtung (2410) verzichtet (d. h. der Strom 100 wird direkt in die Destillationsvorrichtung 2400 geleitet; vgl. die gestrichelt gezeichnete  
30 Leitung für Strom 100 in FIG. 1), und die **Destillationsvorrichtung (2400)** wird als Trennwandkolonne ausgestaltet. Gereinigtes Isocyanat (140), im Falle der Herstellung von TDI also Rein-TDI, wird der Kolonne (2400) als Seitenstrom entnommen, während im Sumpf der Kolonne ein Gemisch aus polymeren Anteilen („Rückstand“) und monomerem Isocyanat (TDI im beispielhaft genannten Fall) als Strom (143) anfällt. In dieser Ausführungsform ist also die  
35 Abtrennung polymerer Isocyanatfraktionen apparativ in die Destillationsvorrichtung 2400 integriert. Es ist möglich, aus Strom 143 monomeres Isocyanat durch Aufkonzentration



zurückzugewinnen. Alternativ kann Strom 143 auch zur Rückgewinnung des korrespondierenden Amins hydrolysiert werden. Eine rein thermische Verwertung des Strom 143 durch Verbrennung ist ebenfalls möglich. Ein Strom 143 im zuvor geschilderten Sinne eines Rückstandsstroms gibt es in der weiter oben beschriebenen Ausführungsform umfassend die Polymerabtrennung 2410 nicht  
5 (selbstverständlich können auch in dieser Ausführungsform umfassend die Polymerabtrennung 2410 in der Vorrichtung 2400 Sumpfströme anfallen; diese umfassen dann aber hochsiedende Monomerfraktionen 140 und/oder hochsiedende Verunreinigungen – die polymeren Isocyanatfraktionen werden in 2410 als Strom 141 abgetrennt).

Es ist bevorzugt, die erfindungsgemäße Anlage (insbesondere bevorzugt durch  
10 prozessleittechnische Einrichtungen) so auszugestalten und so zu betreiben, dass bei Außerbetriebnahme eines oder mehrerer von der Destillationsvorrichtung (V) verschiedener Anlagenteile weiter das Vakuum aufrecht erhalten wird und bevorzugt 20 Minuten nach Abstellung der Aminzufuhr in die Reaktionsstrecke I), besonders bevorzugt 40 Minuten (je nach Produktionslast) nach Abstellung der Aminzufuhr in die Reaktionsstrecke I), die Dampfzufuhr zum  
15 Verdampfer der Destillationskolonne abgestellt wird, um bis zu einer Betriebsunterbrechung von 12 Stunden den Ablauf aus (III) aufnehmen zu können. Dabei wird der sich abkühlende Ablauf der Destillationskolonne statt zum Endprodukttank auf Kreislauffahrweise umgeschaltet und über den Roh-Isocyanat-Zwischenlagertank aus (III), von dort in die Einlaufleitung zwischen Destillationsvorrichtung (II) und der Destillationsvorrichtung (III), über die  
20 Destillationsvorrichtung (III) zurück nach (V) im Kreis gefahren.

Vorzugsweise umfasst die **Absorptionsvorrichtung 2500 (VI)**, in der die Brüden aus der Reaktionsstrecke I) (70), dem Entphosgenierer II) (90) und der Lösungsmittelreinigung IV) (130) gesammelt werden, und in dem die vereinigten Brüden in eine flüssige, organische Phase (160), umfassend Phosgen und Lösungsmittel und eine gasförmige Phase (170), umfassend  
25 Chlorwasserstoff und Spuren an Phosgen sowie Lösungsmittel, aufgetrennt werden, mehrere hintereinandergeschaltete Wärmeaustauscher, die mit gekühltem Lösungsmittel als Kühlmedium betrieben werden, in denen das gasförmige Phosgen und Lösungsmittel der gesammelten drei Brüdenströme gekühlt und kondensiert werden, und eine mit Lösungsmittel betriebene Waschkolonne, in der aus dem verbliebenen gasförmigen Chlorwasserstoff Spuren an Phosgen und  
30 Lösungsmittel ausgewaschen werden.

Es ist bevorzugt, die erfindungsgemäße Anlage so auszugestalten (insbesondere bevorzugt durch prozessleittechnische Einrichtungen) und so zu betreiben, dass bei einer Außerbetriebnahme eines oder mehrerer von der Absorptionsvorrichtung (VI) verschiedener Anlagenteile die Vorrichtung VI, wie oben bei der Reaktionsstrecke in Schritt I) beschrieben, in Kreislauffahrweise  
35 weiterbetrieben wird, wobei die Chlorwasserstoffkonzentration der Brüden aus den Schritten I), II)

und IV) stetig abnimmt, da der Aminstrom erfindungsgemäß abgestellt ist und nur noch in der Reaktionsstrecke I) verbliebenes Amin zu Roh-Isocyanat und Chlorwasserstoff abreagiert. Die Kühlung der Wärmeaustauscher wird Aufrecht erhalten. Die Lösungsmittelaufgabe zur Waschkolonne der Absorptionsvorrichtung 2500 wird stetig in der Menge reduziert und nach 12  
5 Stunden mit dem Abstellen der kompletten Anlage ebenfalls abgestellt.

Des Weiteren ist es bevorzugt, dass die **Absorptionsvorrichtung 2600 (VII)** der erfindungsgemäßen Anlage, in der der gasförmige Chlorwasserstoffstrom (170), der noch Spuren an Phosgen und Lösungsmittel enthält, mit HCl-saurem Wasser (nicht gezeigt) und frischem, kaltem Kondensat aus Dampf (180) in einem exothermen Vorgang als Salzsäure absorbiert wird,  
10 eine Absorptionskolonne 2600, einen Anschluss zur Vorrichtung zur Abgasreinigung (VIII) und einen Sumpfausspeisekühler umfasst. Die Spuren an Lösungsmittel und Phosgen werden über Kopf der Absorptionskolonne (Strom 200) in die Vorrichtung zur Abgasreinigung (VIII) geführt. Das HCl-saure Wasser wird aus der Vorrichtung zur Abgasreinigung (VIII), die einen mit Aktivkohle betriebenen Turm umfasst, der im Unterdruck mit Frischwasser berieselt wird, an dem auch die  
15 Absorptionsvorrichtung VII) angeschlossen ist, entnommen. Zur Zwischenlagerung der Salzsäure hängt an der Absorptionskolonne 2600 ein Salzsäuretank (2610), der im regulären Betrieb der Anlage genutzt wird. Zusätzlich hängt ein weiterer Tank (2620), enthaltend schwache Salzsäure, an der Absorptionskolonne 2600, der das HCl-saure Wasser aus der Vorrichtung zur Abgasreinigung 3000 (VIII) aufnimmt. Nach der Abstellung des Aminstroms ( $m_2 = 0$ ) klingt die Entstehung von  
20 Chlorwasserstoff ab und damit die Produktion von Salzsäure.

Es ist bevorzugt, die erfindungsgemäße Anlage (insbesondere bevorzugt durch prozessleittechnische Einrichtungen) so auszugestalten und so zu betreiben, dass bei Außerbetriebnahme eines oder mehrerer von der Absorptionsvorrichtung VII verschiedener Anlagenteile der Absorptionsapparat während der gesamten Betriebsunterbrechung in Betrieb  
25 bleibt, um mit dem Prozessabgasvernichtungssystem, das ebenfalls während der gesamten Betriebsunterbrechung in Betrieb bleibt, über den Ablauf des Absorptionsapparates auf den schwache Salzsäure enthaltenden Behälter und über dessen Ablauf zurück zum Absorptionsapparat in Kreislauffahrweise gestellt zu werden.

Bevorzugt umfasst die optionale **Vorrichtung zur Abgasreinigung 3000 (VIII)**  
30 („Prozessabgasvernichtung“) der erfindungsgemäßen Anlage, in der die Phosgen-haltigen Prozessabgase der Vakuumsysteme aus mindestens Schritt VII), bevorzugt aus allen Anlagenteilen mit Vakuumsystemen sowie die inerten Gase aus den Druckhaltungen und den Abgasen der Tank-Beschleierungen vernichtet werden, einen mit Aktivkohle im Unterdruck betriebenen Apparat mit einer über einen Ventilator betriebenen Entlüftung zu einer thermischen Abluftreinigung („TAR“).

Es ist bevorzugt, die erfindungsgemäße Anlage (insbesondere bevorzugt durch prozessleittechnische Einrichtungen) so auszugestalten und so zu betreiben, dass bei Außerbetriebnahme eines oder mehrerer von der Prozessabgasvernichtung (VIII) verschiedener Anlagenteile das Prozessabgasvernichtungssystem unbedingt in Betrieb bleiben muss, um während  
5 der gesamten Betriebsunterbrechung die inerten Gase aus den Druckhaltungen und den Abgasen der Tank-Beschleierungen aufzunehmen und aufzuarbeiten, wobei die Flüssigphase aus der Chlorwasserstoffabsorptionskolonne 2600 (VII) statt zum Salzsäuretank zum Behälter für die schwache Salzsäure umgelegt wird, wobei die schwache Salzsäure über den mit Aktivkohle betriebenen Apparat des Prozessabgasvernichtungssystems, über die Chlorwasserstoff-  
10 absorptionskolonne und zurück zu dem Behälter mit der schwachen Salzsäure im Kreis gefahren wird. Eine wichtige Grundlage des Prozesses ist, dass der mit Aktivkohle betriebene Turm des Prozessabgasvernichtungssystems beim Betreiben der Isocyanat-Anlage immer als Erstes in Betrieb genommen wird und als Letztes abgestellt wird.

Bevorzugt umfasst die optionale **Phosgenerzeugungsvorrichtung 4000 (IX)** der  
15 erfindungsgemäßen Anlage, in der Frischphosgen aus Chlor (220) und Kohlenmonoxid (230) als Einsatzstoffe hergestellt wird, einen Mischapparat für die Einsatzstoffe, einen mit Aktivkohle als Katalysator bestückten Apparat mit Dosierleitungen für das Einsatzstoff-Gemisch, einem Kühlkreislaufsystem und einem Phosgenverflüssiger (nicht gezeigt) mit Austrittsleitung zum Phosgenlösungstank (1030), in dem das Phosgen/Lösungsmittel-Gemisch für die Phosgenierung in  
20 der Reaktionsstrecke I) hergestellt wird. Das Abgas des Phosgenverflüssigers ist bevorzugt mit der TAR verbunden.

Es ist bevorzugt, die erfindungsgemäße Anlage (insbesondere bevorzugt durch prozessleittechnische Einrichtungen) so auszugestalten und so zu betreiben, dass bei Außerbetriebnahme eines oder mehrerer von dem Phosgenergenerator IX) verschiedener  
25 Anlagenteile dieser mit der Abstellung der Aminzufuhr zur Reaktionsstrecke I) ebenfalls abgestellt wird.

Diese bevorzugten Ausführungsformen stehen natürlich nur exemplarisch für eine Vielzahl möglicher Kreislauffahrweisen, deren genaue Ausgestaltung von den konkreten Gegebenheiten einer Produktionsanlage abhängt, aber im Sinne der vorliegenden Erfindung einfach an diese  
30 konkreten Gegebenheiten angepasst werden kann. Ein gemeinsames Merkmal aller denkbaren Kreislauffahrweisen ist jedoch, dass, nach Abreagieren der in Apparaten und Rohrleitungen vorhandenen Restmengen an Amin, kein Produkt (Isocyanat 1) die Anlage verlässt, sofern es sich um eine einstrassige Isocyanat-Produktionsanlage handelt.

Sollten zwei oder mehr Isocyanat-Reaktorlinien parallel betrieben werden, dann könnte, muss aber nicht, Produkt die Anlage verlassen, wenn z. B. die Anlage mit Teillast gefahren wird.

In der erfindungsgemäßen Anlage und den erfindungsgemäßen Verfahren kann dabei jedes Anlagenteil beispielsweise per Hand auf Kreislauffahrweise eingestellt werden. In einer  
5 bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Umstellen auf Kreislauffahrweise, das Anfahren sowie die Überwachung aller Schritte über eine zentrale Steuerungsanlage, die insbesondere bevorzugt prozessleittechnische Einrichtungen umfasst.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein **Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Herstellung von Isocyanaten in der Flüssigphase**, umfassend die folgenden Anlagenteile:

- 10 I) eine **Reaktionsstrecke (1000)** umfassend
- I.1) eine Einrichtung (1020) zur Bereitstellung eines Amins (2), bevorzugt in Form einer Aminlösung (20) in einem Lösungsmittel (4),
  - I.2) eine Einrichtung (1030) zur Bereitstellung von Phosgen (3), bevorzugt in Form einer Phosgenlösung (30) in einem Lösungsmittel (4),
  - 15 I.3) eine Einrichtung (1040) zur Bereitstellung eines Lösungsmittels (4),
  - I.4) eine Mischeinrichtung (1100) zur Vermischung von Amin (2) oder Aminlösung (20) mit Phosgen (3) oder Phosgenlösung (20) und optional weiterem Lösungsmittel (4) und
  - I.5) einen strömungstechnisch nach der Mischeinrichtung angeordneten Reaktionsraum  
20 (1200) zur Durchführung der Phosgenierung, dem optional eine Abscheidereinrichtung (1210) nachgeschaltet ist, wobei der Reaktionsraum oder die Abscheidervorrichtung mit Abfuhrleitungen für einen flüssigen Strom (60) und einen gasförmigen Strom (70) versehen sind;
- II) eine **Destillationsvorrichtung (2100 – „Entphosgenierkolonne“)** zur Auftrennung des  
25 flüssigen Stroms (60) in einen flüssigen Strom (80) und einen gasförmigen Strom (90);
- III) eine **Destillationsvorrichtung (2200 – „Lösungsmittelkolonne“)** zur Trennung des flüssigen Stroms (80) in einen gasförmigen Strom (110) und einen flüssigen Strom (100);
- IV) eine **Destillationsvorrichtung (2300 – „Lösungsmittelstripper“)** zur Trennung des  
30 gasförmigen Stroms (110), bevorzugt nach dessen Verflüssigung in einem **Kondensator (2310)**, in einen flüssigen Strom (120) und einen gasförmigen Strom (130);

- V) eine **Destillationsvorrichtung (2400)** zur Gewinnung eines flüssigen Isocyanat-Stroms (140) aus dem flüssigen Strom (100), wobei ein Nebenkomponenten und ggf. Lösungsmittel enthaltender gasförmiger Strom (150) anfällt, optional umfassend eine vorgeschaltete **Einrichtung zur Polymerabtrennung (2410 – „Polymerabtrennung“, PMA)** zur Abtrennung von polymeren Isocyanatfraktionen (141);
- 5
- VI) eine **Vorrichtung zur Absorption (2500 – „Phosgenabsorber“)** der gasförmigen Ströme (70), (90) und (130) in Lösungsmittel unter Erhalt eines flüssigen Stroms (160) und eines gasförmigen Stroms (170);
- VII) optional (und bevorzugt) eine **Vorrichtung zur Absorption (2600 – „HCl-Absorptionskolonne“)** des gasförmigen Stroms (170) in Wasser;
- 10
- VIII) optional (und bevorzugt) eine **Vorrichtung zur Aufarbeitung von Abgasströmen (3000)**, welche zur Aufarbeitung von Abgasströmen mindestens aus VII), bevorzugt zur Aufarbeitung von Abgasströmen aus allen vorhandenen Anlagenteilen, ausgestaltet ist;
- IX) optional (und bevorzugt) eine **Vorrichtung (4000) zur Herstellung von Phosgen**, welche mit der Einrichtung (1030) verbunden ist;
- 15

wobei

bei einer Produktionsunterbrechung die folgenden Schritte durchlaufen werden:

- (i) Unterbrechen der Zufuhr von Amin (2) in die Mischeinrichtung 1100;
- (ii) Sofern vorhanden, Abschalten der Vorrichtung (4000) zur Herstellung von Phosgen;
- 20 (iii) Verringerung der Phosgenzufuhr in die Mischeinrichtung (1100) auf bevorzugt einen Wert im Bereich von 10 % bis 50 % der Phosgenzufuhr im Regelbetrieb;
- (iv) Verringerung der Lösungsmittelzufuhr in die Mischeinrichtung (1100) auf bevorzugt einen Wert im Bereich von 10 % bis 50 % der Lösungsmittelzufuhr im Regelbetrieb, bevorzugt durch Verringerung der Lösungsmittelzufuhr in die Einrichtungen 1020 und 1030;
- 25 (v) Fahren mindestens eines Anlagenteiles so, dass der Ausgangsstrom des jeweiligen Anlagenteils
- (v)(i) in den jeweiligen Anlagenteil oder
- (v)(ii) in einen strömungstechnisch davor oder dahinter liegenden Anlagenteil geführt und von dort, optional über weitere nicht außer Betrieb genommene Anlagenteile,
- 30 in den ausgehenden Anlagenteil

zurückgeführt wird (sog. „Kreislauffahrweise“).

Ist die Produktionsunterbrechung die Folge der anstehenden Außerbetriebnahme eines Anlagenteils  
5 oder mehrerer Anlagenteile I) bis IX), insofern diese vorhanden sind, so werden im Anschluss an  
Schritt (v) die folgenden Schritte durchlaufen:

- (vi) Außerbetriebnahme mindestens eines Anlagenteils;
- (vii) Erforderlichenfalls Öffnen des in Schritt (vi) außer Betrieb genommenen mindestens einen  
Anlagenteils;
- 10 (viii) Durchführen einer Instandhaltungs-, Reinigungs- und/oder Reparaturmaßnahme in dem  
mindestens einen in Schritt (vi) außer Betrieb genommenen Anlagenteil;
- (ix) Erforderlichenfalls Schließen und optional Inertisieren des mindestens einen in Schritt (vi)  
außer Betrieb genommenen Anlagenteils.

Dabei ist die Anlage des Verfahrens vorzugsweise die Anlage gemäß der vorliegenden Erfindung.  
15 Mit diesem erfindungsgemäßen Verfahren kann vorteilhafterweise die Anlage bei den oben  
beschriebenen Unterbrechungen (Außerbetriebnahme einzelner Anlagenteile) in Kreislauffahrweise  
betrieben und damit die erfindungsgemäßen Vorteile und Effekte erzielt werden. Ganz besonders  
vorteilhaft und daher bevorzugt werden in Schritt (v) möglichst alle Anlagenteile, die sich auf  
Kreislauffahrweise schalten lassen und nicht in irgendeiner Art vom Produktionsstillstand betroffen  
20 sind, in Kreislauffahrweise gebracht, wobei jedoch die Vorrichtung zur Aufarbeitung von  
Abgasströmen 3000 weiterbetrieben wird und die Vorrichtung 4000 zur Phosgenerzeugung von der  
Kreislauffahrweise ausgenommen wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Verfahren bei Außerbetriebnahme mindestens  
eines Anlagenteils die weiteren Schritte:

- 25 (x) Anfahren des mindestens einen in Schritt (vi) außer Betrieb genommenen Anlagenteils,
- (xi) Sofern vorhanden, Anfahren der Vorrichtung 4000 zur Phosgenerzeugung,
- (xii) Starten, bevorzugt in dieser Reihenfolge, der Zufuhr von Lösungsmittel, Phosgen und  
Amin in der Reaktionsstrecke 1000 (I).

In einer anderen Ausführungsform, die dann vorteilhaft ist, wenn lediglich Rohstoffmangel  
30 herrscht, aber keine Wartungsarbeiten anstehen, werden in Schritt (v) alle Anlagenteile, bevorzugt

mit Ausnahme des Phosgenerators 4000, welcher bevorzugt, wie weiter oben beschrieben, abgestellt wird, so betrieben, dass der Ausgangstrom des jeweiligen Anlagenteils als Eingangsstrom des jeweiligen Anlagenteils verwendet wird, oder dass der Ausgangstrom des jeweiligen Anlagenteils als Eingangsstrom eines davor oder dahinter liegenden Anlagenteils verwendet werden kann und in Kreislauffahrweise der Ausgangstrom dieses Anlagenteils als Eingangsstrom des ausgehenden Anlagenteiles zurückgefahren wird, wobei die Kreislauffahrweise auch über mehrere Anlagenteile erfolgen kann und ein Anlagenteil auch in mehr als einer Kreislauffahrweise eingebunden sein kann. In diesem Fall schließen sich an Schritt (v) die folgenden Schritte an:

- 10    xiii)    Warten auf Einsatz- oder Hilfsstoffe, und, sobald diese eingetroffen sind,
- (xiv)    Starten, bevorzugt in dieser Reihenfolge, der Zufuhr von Lösungsmittel, Phosgen und Amin in der Reaktionsstrecke 1000 (I).

Im Folgenden sollen dazu beispielhaft das Einstellen der gesamten Anlage (mit Ausnahme des Prozessabgassystems VIII, welches in Betrieb bleibt, und der Phosgenerzeugung IX, welche abgestellt wird) auf Kreislauffahrweise und ebenso beispielhaft das Wiederaufahren der Anlage aus der Kreislauffahrweise heraus in den Normalbetrieb beschrieben werden. Davon abweichend ist es selbstverständlich auch möglich, nur bestimmte der Anlagenteile I bis VII in Kreislauffahrweise zu betreiben und die übrigen bspw. für Wartungsarbeiten außer Betrieb zu nehmen.

Im ersten Schritt wird die Zufuhr von Amin in die Reaktionsstrecke 1000 gestoppt.

20    Im zweiten Schritt wird, sofern vorhanden, die Phosgenherstellung abgestellt, und die restliche Anlage wird sukzessive in Kreislauffahrweise gestellt. Wird Phosgen nicht in der Anlage selbst hergestellt, sondern von einer externen Quelle bezogen, wird die Zufuhr aus dieser Quelle unterbrochen.

25    Im dritten Schritt werden für bis zu 3 Stunden, aber für mindestens 1 Stunde, das Phosgen/Lösungsmittel-Gemisch 30 und das Lösungsmittel 4 des Amin/Lösungsmittel-Gemisches 20 zur restlichen Umsetzung des noch vorhandenen Amins und zur Verdünnung der Reaktionslösung in der Reaktionsstrecke weiter in die Mischeinrichtung 1100 und von dort in den Reaktionsraum 1200 und die Entphosgenierkolonne 2100 gefahren.

30    Die Lösungsmittelzufuhr auf dem Phosgenweg und dem Aminweg läuft weiter, und die Reaktionsstrecke (I) wird über den Phosgenlösungstank (1030) mit Phosgen-haltigem Lösungsmittel aus dem Phosgenabsorber (VI) beschickt und so eine Kreislauffahrweise I) → VI) → I) eingestellt (vgl. FIG. 2).

Gleichzeitig wird die Reaktionsstrecke (I) über den Phosgenlösungstank 1030 mit Phosgenhaltigem Lösungsmittel aus dem Phosgenabsorber (VI) und der Entphosgenierung (II) beschickt und so eine Kreislauffahrweise I) → II) → VI) → I) eingestellt (vgl. FIG. 3).

5 Gleichzeitig wird die Reaktionsstrecke (I) mit Phosgenhaltigem Lösungsmittel über die Entphosgenierung (II), die Lösungsmitteldestillation (III), die Lösungsmittelreinigung (IV), den Lösungsmitteltank (1040) und die Einrichtung 1020 (in welche zu diesem Zeitpunkt kein Amin 2 mehr eingespeist wird) zurück zum Mischer (1100) der Reaktionsstrecke (vgl. FIG. 4) oder zur Anbindung des Mixers an den Reaktionsraum 1200 (nicht gezeigt) in Kreislauffahrweise gestellt (Kreislauffahrweise I) → II) → III) → IV) → I)).

10 Gleichzeitig wird das verdünnte Roh-Isocyanat aus der Lösungsmitteldestillation (III) über die Destillation des Roh-Isocyanates (V) (ohne Beheizung) durch die erste Destillationskolonne 2410 in den Roh-Polymer-Isocyanat-Tank (2420) zurück auf die Einlaufleitung der Lösungsmitteldestillation (III) im Kreis gefahren (Kreislauffahrweise III) → V) → III); vgl. FIG. 5).

15 Gleichzeitig lässt man den Abgasweg vom Phosgenabsorber (VI) zur Chlorwasserstoffabsorption (VII) und von dieser zur Prozessabgasvernichtung (VIII) offen und stellt die Chlorwasserstoffabsorption mit schwacher Salzsäure über den Schwachsäure-Tank (2620) auf Kreislauffahrweise (Kreislauf VII) → VII); vgl. FIG. 6).

20 Nach Durchführung dieser Schritte befinden sich sämtliche Anlagenteile außer VIII (Prozessabgasvernichtung) und IX (Phosgenerzeugung) in Kreislauffahrweise. Nun ist es möglich, bspw. Wartungsarbeiten am Phosgenergenerator durchzuführen oder auch einfach bspw. durch Rohstoffmangel bedingte Wartezeiten zu überbrücken, ohne dazu die gesamte Anlage vollständig außer Betrieb nehmen zu müssen. Im Falle von Wartungsarbeiten wird der Phosgenergenerator (oder, falls ein anderes Anlagenteil betroffen ist und deshalb nur Teile der Anlagenteile I bis VIII in

25 Kreislauffahrweise betrieben werden, dieses besagte Anlagenteil entleert, gereinigt und gegebenenfalls für die anstehende Maßnahme geöffnet. Dann wird die Instandhaltungsmaßnahme durchgeführt und der Phosgenergenerator (oder das andere Anlagenteil) wieder geschlossen, gegebenenfalls inertisiert und mit Hilfsstoffen und Einsatzmaterialien befüllt und zur Wiederinbetriebnahme vorbereitet.

30 Während der Kreislauffahrweise wird das Vakuumsystem von Lösungsmitteldestillation und Lösungsmittelstripper Aufrecht erhalten. Reaktionsstrecke, Entphosgenierer, Lösungsmitteldestillation und Lösungsmittelreinigung werden weiter beheizt. Das Prozessabgas-system bleibt in Betrieb.



Das Wiederanfahren der Anlage aus der Kreislauffahrweise heraus kann beispielsweise wie folgt ablaufen:

Die Behälter und Apparate sind mit verdünnter Produktionslösung beladen. Das Vakuumsystem von Lösungsmitteldestillation (III) und Lösungsmittelstripper (IV) läuft. Die Reaktionsstrecke (I),  
5 der Entphosgenierer (II), die Lösungsmitteldestillation (III) und der Lösungsmittelstripper (IV) sind beheizt, und das Prozessabgassystem läuft. Um die Anlage wieder anzufahren, wird **zuerst die Phosgenherstellung (IX) angefahren.**

Sobald Phosgen in genügender Menge zur Verfügung steht, wird **als zweites die Phosgenlösung im Phosgen/Lösungsmittel-Tank (1030) aufkonzentriert.**

10 Dann wird **als drittes der Amin-Weg geöffnet.** Die Phosgenierungsreaktion startet unmittelbar unter Bildung von Roh-Isocyanat und Chlorwasserstoff. Nun ist das Betriebssegment der Reaktionsstrecke angestellt und die Brüden (70) des Reaktionsraums 1200 (oder der nachgeschalteten Abscheidervorrichtung 1210), enthaltend Phosgen, Chlorwasserstoff und Lösungsmittel, werden zum Phosgenabsorber (IV) geleitet, während die flüssige Phase (80),  
15 enthaltend Roh-Isocyanat, Lösungsmittel und Phosgen, zum Entphosgenierer (III) geleitet wird.

Sobald die Brüden aus (I) im Phosgenabsorber (VI), umfassend einen Trennapparat, drei Brüdenleitungen für die Brüden (70, 90 und 130), eine Ausspeiseleitung für die flüssige Phase (160) und eine ausgehende Leitung (170) zur Chlorwasserstoffabsorption, ankommen, werden die vereinigten frischen Brüden aus der Reaktionsstrecke (I), dem Entphosgenierer (II) und dem  
20 Lösungsmittelstripper (IV) aufgetrennt in eine flüssige, organische Phase (160), umfassend Phosgen und Lösungsmittel, die in den Phosgenlösungstank (1030) aus Schritt I) läuft, und eine gasförmige Phase (170), umfassend Chlorwasserstoff mit Spuren an Lösungsmittel und Phosgen, die in die Chlorwasserstoffabsorption (VII) geführt wird. Die Gasphase der Chlorwasserstoffabsorption (200) wird in die Prozessabgasvernichtung (VIII) geleitet.

25 Sobald die gasförmige Phase aus (VI) in der Chlorwasserstoffabsorption (VII), umfassend einen Absorptionsapparat, einen Wärmeaustauscher zum Kühlen der flüssigen Phase, einen Wärmeaustauscher zum Kondensieren der Gasphase, eine Gaszuführleitung, zwei Dosierleitung für die wässrigen Phasen, einen Salzsäurelagertank und einen Lagertank für schwache Salzsäure mit entsprechenden Leitungen, eintrifft, wird das Chlorwasserstoffgas der gasförmigen Phase aus (VI)  
30 mit saurem Wasser aus Schritt (VII) und zusätzlichem Kondensatwasser (180) in einer exothermen Reaktion als Salzsäure absorbiert und in den Salzsäuretank (2610) gefahren. Das Abgas 200 geht zur Prozessabgasvernichtung (VIII).

Sobald die Reaktionslösung (60) aus (I) in die Entphosgenierung (II), umfassend eine Dosierleitung für Roh-Isocyanat, einen Trennapparat und einen Wärmeaustauscher, gepumpt wird, wird die Reaktionslösung in eine gasförmige Phase (90), enthaltend Phosgen, Lösungsmittel und Chlorwasserstoff, die in die Phosgenabsorption (VI) geführt wird, und eine flüssige Phase (80),  
5 enthaltend Roh-Isocyanat, Lösungsmittel und Spuren an Phosgen, die in die Lösungsmitteldestillation (III) gepumpt wird, aufgetrennt.

Sobald das Roh-Isocyanat 80 aus (II) in die Lösungsmitteldestillation (III), umfassend eine Destillationskolonne mit Vakuumsystem, eine Pumpenvorlage für das Gemisch aus Roh-Isocyanat und Lösungsmittel, einem Wärmeaustauscher für dieses Gemisch, einen Trennapparat zur  
10 Trennung von Lösungsmittel und Roh-Isocyanat, einem Wärmeaustauscher zur Kondensation der Lösungsmittelbrüden, gepumpt wird, wird das Roh-Isocyanat (80) im ersten Schritt vom größten Teil an Lösungsmittel und Spuren von Phosgen befreit, wobei diese in (IV) kondensiert (2310) und zur Lösungsmittelreinigung (2300) geschickt werden, und im zweiten Schritt das so vorgereinigte Roh-Isocyanat bis auf Spuren von restlichem Lösungsmittel und Phosgen befreit und als Strom 100  
15 in die Rein-Destillation (V) gepumpt. Schritt (III) wurde hier in einer zweistufigen Ausgestaltung geschildert; in den Zeichnungen ist der Einfachheit halber Schritt (III) als einstufige Destillation dargestellt, die grundsätzlich bei entsprechender Auslegung auch möglich ist.

Sobald das kondensierte Lösungsmittel mit Spuren von Phosgen und Roh-Isocyanat aus (III) in die Lösungsmittelreinigung (IV), umfassend eine Pumpenvorlage, eine Trennkolonne mit  
20 Vakuumsystem, einen Wärmeaustauscher zur Vorerwärmung, einen Wärmeaustauscher zur Brüdenerzeugung, einen Wärmeaustauscher zur Kondensation der Brüden und einen Wärmeaustauscher zur Kühlung des Lösungsmittels, gepumpt wird, wird das Lösungsmittel mit Spuren von Phosgen und Roh-Isocyanat von Phosgen befreit. Die so gebildeten Brüden (130), enthaltend Phosgen und Lösungsmittel, werden in die Phosgenabsorption (VI) geführt, und das so  
25 gereinigte Lösungsmittel (120) wird anschließend in den Lösungsmitteltank (1040) gepumpt, wo es zur Verfügung steht für die Versorgung des Aminweges in der Reaktionsstrecke (I).

Sobald das bis auf Spuren von restlichem Lösungsmittel und Phosgen befreite Roh-Isocyanat aus (III) in die Rein-Destillation (V), umfassend eine Destillationskolonne 2400 mit Vakuumsystem und Trennapparat, einen Wärmeaustauscher zum Verdampfen, einer Pumpenvorlage und einen  
30 Wärmeaustauscher zum Kondensieren, und optional eine vorgeschaltete Destillationskolonne 2410 mit Vakuumsystem und Trennapparat, einen Wärmetauscher zum Verdampfen, einer Pumpenvorlage und einen Wärmeaustauscher zum Kondensieren, für eine optionale Abtrennung polymerer Isocyanatfraktionen, gepumpt wird, wird das Roh-Isocyanat 100 von Spuren an Lösungsmittel und z. B. im Fall von MDI von Phenylisocyanat und anderen Nebenprodukten, z. B.  
35 im Fall von TDI von unerwünschten Oligomeren und Polymeren, befreit, und in die gewünschten

Isomeren getrennt. Auf diese Weise wird das gewünschte Isocyanat 1 in der gewünschten Reinheit und Homologen- bzw. Isomerenverteilung erhalten (Ströme 140 und 141).

Das Prozessabgasvernichtungssystem (VIII), umfassend einen mit Aktivkohle gefüllten und im Unterdruck betriebenen Apparat mit Ventilator zu einer angeschlossenen TAR, einer Pumpenvorlage mit Pumpe und Dosierleitungen und einer Gaszuführungsleitung, war auch  
5 während der Kreislauffahrweise in Betrieb und muss daher nicht erneut angefahren werden.

Die komplette Isocyanat-Produktionsanlage 10000 läuft jetzt bevorzugt mit reduzierter Last (Anfahrlast) und kann nun auf die gewünschte Sollproduktion hochgefahren werden. Es ist hier besonders bevorzugt die Produktionsanlage mit reduzierter Last anzufahren, da ansonsten die  
10 benötigten Temperaturprofile für die Phosgenierung, die Chlorwasserstoff-Aufarbeitung, die Phosgenabsorption und die verschiedenen Destillationseinrichtungen wegen z. B. unzulänglichen Temperaturprofilen nicht schnell genug zur Verfügung stehen könnten, was zu unvollständigen Reaktionen, vermehrter Nebenproduktbildung und mangelhafter Aufarbeitung des Produktes führen würde.

15 Durch das erfindungsgemäße Verfahren ergeben sich die folgenden Vorteile:

- i) Erhöhung der Produktivität, weil sich die Verfügbarkeit der Anlage erhöht, da sich der Zeitbedarf für das Abfahren und Wiederanfahren der Anlage für den Produktionsstillstand stark minimiert.
- ii) Investkosten in eine größere Anlagenkapazität entfallen.
- 20 iii) Investkosten in einen größeren Endprodukttank zur Abpufferung von längeren Stillstandszeiten entfallen.
- iv) Vermeidung von überflüssigen Abfallprodukten, die bei unvollständiger Reaktion während des Abfahrvorganges entstehen.
- v) Die Reinigung des Lösungsmittels, z. B. die Entfernung von Phosgen und Spuren an  
25 Isocyanaten, begünstigt die Produktqualität und ermöglicht ein reibungsloses Anfahren der Reaktion bei der Wiederaufnahme des Verfahrens.
- vi) In vielen Fällen kommt es zur Einsparung von Energie, weil die zum Wiederanfahren benötigten Vorbereitungen für die ausgeschalteten Anlagenteile wie das Aufwärmen der Einsatz- und Hilfsstoffe oder das Aufwärmen des Equipments etc. entfallen.
- 30 vii) In vielen Fällen kommt es zur Einsparung von Hilfsstoffen wie Kondensat und Stickstoff.

- viii) Die Reparaturanfälligkeit von Pumpen oder Kompressoren wird vermindert, da, wenn diese bei einem Stillstand abgestellt werden, bei jedem Wiederanfahren deren Lager oder Abdichtungen leiden. Somit werden Folgereparaturen vermieden, was sich wiederum positiv auf die Produktivität der Anlage und die Instandhaltungskosten auswirkt.
- 5 Der Erfolg der erfindungsgemäßen Vorgehensweise ist für den Fachmann überraschend, weil er, um grundsätzlich Energie einzusparen und um sich auf die anstehenden Instandhaltungsmaßnahmen im Produktionsstillstand konzentrieren zu können, viel eher dazu tendieren würde, die Gesamtanlage abzustellen, zumal für das erfindungsgemäße Verfahren bzw. für die erfindungsgemäße Anlage Zusatzinvestitionen in rückführende Rohrleitungen samt  
10 Pumpen, Umbauten an den Apparaten sowie zusätzliche Prozessleittechnik in Kauf genommen werden. Im Folgenden soll die vorliegende Erfindung durch weitere Beispiele verdeutlicht werden.

### Beispiele

**Allgemeine Bedingungen für die Herstellung eines Gemisches aus Methylen-diphenyldiisocyanat und Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanat (nachfolgend summarisch MDI) im Regelbetrieb – vgl. auch FIG. 1**

5 4,3 t/h eines Gemisches aus Methylen-diphenyldiamin und Polymethylenpolyphenylenpolyamin (nachfolgend summarisch MDA; 2) einer Temperatur von 110 °C werden mit 11 t/h Monochlorbenzol (MCB; 4) einer Temperatur von 30 °C als Lösungsmittel über einen statischen Mischer (1020) zu einer 28%igen MDA-Lösung (20) vermischt. Phosgen (3) wird bereitgestellt über einen Phosgen-generator und einen Phosgenverflüssiger (IX). Im Anschluss wird das Phosgen  
10 (3) in einem Phosgenlösungstank (1030) mit Strom 160, der überwiegend aus MCB (4) besteht, auf eine 35%ige Phosgenlösung (30) eingestellt. Stündlich werden 24 Tonnen 35%ige Phosgenlösung (30) einer Temperatur von 0 °C mit 4,3 Tonnen MDA (2) in Form der 28%igen MDA-Lösung (20) einer Temperatur von 45 °C in einer adiabaten Reaktion, wie in EP 1 873 142 B1 beschrieben, umgesetzt. Nach der Durchmischung der beiden Rohstofflösungen im Mischaggregat (1100) wird  
15 die erhaltene Reaktionslösung (50) mit einer Temperatur von 85 °C über eine Suspensionsleitung in einen beheizten Phosgenierturm (1200) gefahren. Am Kopf des Phosgenierturmes liegen ein absoluter Druck von 1,6 bar und eine Temperatur von 111 °C vor. Der bei der Reaktion entstandene Chlorwasserstoff wird zusammen mit Spuren an Phosgen und MCB als Gasstrom (70) abgeführt. Das flüssige Reaktionsgemisch (60) wird dem Phosgenierturm (1200) entnommen und  
20 der Aufarbeitungssequenz (II ff.) zugeführt. Dazu wird es zunächst als Seitenstrom in eine beheizte Entphosgenierkolonne (II) eingeleitet. Bei einer Kopftemperatur von 116 °C und einem absoluten Druck von 1,6 bar wird über Kopf Phosgen mit Spuren MCB und Chlorwasserstoff abgeführt (90). Phosgen wird in einer Phosgenabsorptionskolonne (2500, VI) absorbiert und in den Phosgenlösungstank (1030) gefahren, und Chlorwasserstoff wird in einen  
25 Chlorwasserstoffabsorber 2600 (VII) und dann zur weiteren Verwendung in einen Salzsäuretank 2610 geleitet. Nach Abtrennung von Chlorwasserstoff und überschüssigem Phosgen aus der Isocyanat enthaltenden Reaktionslösung (60) wird eine Isocyanat-Rohlösung (80) erhalten, die aus dem Sumpf der Entphosgenierkolonne 2100 ausgetragen und mit einer Temperatur von 155 °C in eine erste Destillationsstufe der Lösungsmitteldestillation (III) gefahren wird, um sie vom  
30 Lösungsmittel MCB zu befreien. Der absolute Druck am Kopf dieser Lösungsmitteldestillationskolonne beträgt 600 mbar bei einer Sumpftemperatur von 145 °C. Über Kopf wird MCB gasförmig abgezogen (110), wobei dieser MCB-Gasstrom in einem Luftkühler (2310) kondensiert wird. 2,5 t/h dieses kondensierten Lösungsmittels wird in eine Waschkolonne (nicht gezeigt in FIG. 1) gesprüht, um einen möglichen Mitriss von Isocyanat in die  
35 Vakuumleitungen zu verhindern. Das restliche kondensierte MCB von 20 t/h wird zu einem Lösungsmittelstripper 2300 gepumpt, in dem das MCB von Phosgen befreit wird, wobei die

Phosgen-haltigen Brüden (130) kondensiert und in den Phosgenabsorber 2500 gepumpt werden, und das Phosgen-freie MCB aus dem Sumpf des Strippers (120) in den Lösungsmitteltank (1040) gepumpt wird. Das Roh-MDI (100) wird aus dem Sumpf der Kolonne 2200 ausgetragen und in einer zweiten Destillationskolonne (nicht gezeigt) bis auf 1 % vom restlichen MCB befreit. Der absolute Druck am Kopf dieser Lösungsmitteldestillationskolonne beträgt 70 mbar bei einer Sumpftemperatur von 150 °C. Über Kopf wird MCB gasförmig abgezogen, wobei dieser MCB-Gasstrom kondensiert wird und in den Sumpf der ersten Destillationskolonne zurückgeführt wird. Anschließend wird in einem Gegenstromverdampfer bei einem absoluten Druck von 20 mbar und einer Kopftemperatur von 170 °C das Produkt von Nebenkomponenten wie Phenylisocyanat und restlichem MCB befreit. Dabei fallen als Sumpfprodukt 5,4 t/h MDI an, das mittels weiterer Destillationsschritte (2410 / 2400) zu MDI der gewünschten Reinheit (polymere Fraktionen 141 / monomere Fraktionen 140) aufgearbeitet und anschließend zur weiteren Verwendung in die entsprechenden MDI-Produkt tanks (2430 / 2440) gefahren wird.

**Allgemeine Bedingungen für die Herstellung von Phosgen im Regelbetrieb für Kaltvereiniger:**

In einem Mischrohr werden kontinuierlich 810 Nm<sup>3</sup>/h Chlor und 955 Nm<sup>3</sup>/h Kohlenmonoxid bei 18 °C und einem Druck von 1,8 bar (absolut) gemischt. Es wird ein Überschuss an Kohlenmonoxid, bezogen auf Chlor, eingesetzt, sodass nach der vollständigen Umsetzung des Chlors noch 9 % Kohlenmonoxid im Phosgen verbleiben. Das Mischgas aus Chlor und Kohlenmonoxid wird in einen am Boden befindlichen Verteiler eines Rohrbündel-Phosgenerators gefahren. In den Rohren über dem Verteiler befinden sich als Katalysator 2 Tonnen Aktivkohle (Norit RB4C). An diesem Katalysator reagiert das Mischgas in einer stark exothermen Reaktion zu Phosgen ab. Die Reaktion wird über einen Wasserkreislauf mittels Wassersiedekühlung gekühlt. Die Temperatur des Phosgens in der Austrittsleitung des Generators beträgt 55 °C und der Druck liegt bei 1,53 bar (absolut). An diesem Punkt wird die Vollständigkeit der Reaktion überwacht, indem der Restchlorgehalt und der Kohlenmonoxidgehalt kontinuierlich gemessen werden. Das so hergestellte, gasförmige, überschüssiges Kohlenmonoxid enthaltende Phosgen wird dann in einem Phosgenverflüssiger bei -17 °C kondensiert. Das Sumpfprodukt aus dem Phosgenverflüssiger läuft in einen Phosgenlösungstank (1030). Überschüssiges Kohlenmonoxid kondensiert nicht und wird über Kopf in einen nachgeschalteten baugleichen zweiten Phosgenerator gefahren und dort mit einer entsprechenden Menge an Chlor beaufschlagt, sodass wiederum nach vollständiger Umsetzung des Chlors noch 9 % an Kohlenmonoxid im Phosgen verbleiben. Auch nach dem zweiten Phosgenerator wird die Vollständigkeit der Reaktion überwacht, indem der Restchlorgehalt und der Kohlenmonoxidgehalt kontinuierlich gemessen werden. Das so hergestellte Phosgen wird in einem zweiten Phosgenverflüssiger bei -17 °C kondensiert. Das Sumpfprodukt aus dem zweiten

Phosgenverflüssiger läuft ebenfalls in den Phosgenlösungstank. Als Kopfprodukt wird überschüssiges Kohlenmonoxid, dem auch Spuren an Phosgen anhaften, in eine Abgasschiene geleitet, dort von Phosgen befreit und anschließend in einer thermischen Abluftreinigung verbrannt. Somit kommen pro Stunde 4,2 Tonnen Phosgen im Phosgenlösungstank an.

- 5 Im Phosgenlösungstank 1030 kann das Phosgen bei Bedarf mit einem Lösungsmittel vermischt werden. Für einen Herstellungsprozess für Isocyanate wird das Phosgen im Phosgenlösungstank mit Monochlorbenzol zu einer 35%igen Phosgenlösung vermischt und bei -2 °C zur weiteren Verwendung entnommen. (In anderen großtechnischen Verfahren kann Phosgen auch als reines Flüssigphosgen zum Einsatz kommen.)

10

**Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):** Kurzstillstand der MDI-Anlage mit Komplettabstellung der Anlage, Reparaturmaßnahme und Wiederanstellung der MDI-Anlage.

- Der Kurzstillstand der Anlage diente dazu, einen defekten Wärmeaustauscher in der Phosgenverflüssigung in der Phosgen-Herstellung zu wechseln. Hierfür wird die MDI-Anlage  
15 komplett abgefahren, also Reaktionsstrecke, Entphosgenierer, Lösungsmittel-Destillation, Lösungsmittel-Reinigung, Rein-Destillation, Chlorwasserstoff-Absorption und Prozessabgasvernichter. Die Energiezufuhren sind während der Reparaturmaßnahme abgestellt. Nach der Maßnahme wird wieder angefahren, wobei die komplette Anlage vorab inertisiert, befüllt und aufgeheizt werden musste.

- 20 **Durchführung der Komplettabstellung der Anlage:**

- Die Herstellung von 5,4 t/h MDI in kontinuierlicher Fahrweise wird, wie in den allgemeinen Bedingungen beschrieben, bei Nennlast durchgeführt. Die Reaktionsstrecke wird abgefahren, indem zuerst die MDA-Zufuhr abgestellt wird. MCB aus der MDA-Lösungszufuhr und die Phosgenlösung aus dem Phosgenlösungstank laufen für eine Stunde mit der vorab eingestellten  
25 Nennlastmenge weiter. Anschließend wird die Phosgenzufuhr abgestellt, und mit zweistündigem Spülen mit Lösungsmittel wird die Reaktionsstrecke von Phosgen befreit. Die Mischeinrichtung kühlt nach Abstellung des MDA-Stromes direkt ab. Die Temperatur des Phosgenierreaktors wird mittels technischer Heizung während dieser Zeit bei 110 °C gehalten. Nach den 2 Stunden wird die Beheizung abgestellt und man lässt die Phosgenieranlage abkühlen, wobei der Phosgenierreaktor  
30 befüllt mit Lösungsmittel stehen bleibt und der Anlagendruck sich entsprechend einstellt. Die Reaktionsstrecke ist nun außer Betrieb. Die Abstellung der Phosgenierung hat insgesamt 3 Stunden gedauert.

Nach Abstellung des MDA-Stromes wird sofort die Phosgenherstellung abgestellt. Sobald restliches MDA in der Phosgenierung abreagiert ist, muss die Phosgenherstellung abgestellt sein, da nur eine kleine Lagerkapazität für Phosgen bereitsteht, weil man den Phosgenbestand in der Anlage so gering wie möglich halten möchte. Spätestens nach 15 Minuten müssen daher die Phosgeneratoren abgestellt sein. Beim Abfahren dieser Anlage wird zuerst der zweite Phosgenerator außer Betrieb genommen, indem die Chlorzufuhr gestoppt wird, während der Kohlenmonoxidstrom weiter laufen gelassen wird und zur Abgasentsorgung der TAR geführt wird. Nachdem die Chlorzufuhr in den zweiten Phosgenerator geschlossen wurde, wird die Zufuhr von Chlor und Kohlenmonoxid zum ersten Phosgenerator gleichzeitig gedrosselt. Die Menge der beiden Einsatzstoffe, die während der Abfahrzeit von 15 Minuten, in das Mischrohr eingeleitet werden, wird stufenlos von 545 m<sup>3</sup>/h auf 0 Nm<sup>3</sup>/h Kohlenmonoxid und stufenlos von 455 m<sup>3</sup>/h auf 0 Nm<sup>3</sup>/h Chlor, gesenkt. Die Temperatur im Mischrohr beträgt weiterhin 18 °C und der Druck fällt unmittelbar von 1,8 auf 1,2 bar absolut. Die exotherme Reaktion zu Phosgen in den Phosgeneratoren ist sofort beendet. Die Reaktionswärme fällt weg und der Wasserkreislauf der Wassersiedekühlung stellt sich automatisch ab. Die Temperatur in der Austrittsleitung des Generators fällt nach 10 Minuten von 55 °C auf 18 °C und der Druck fällt von 1,53 bar auf 1,2 bar absolut. Die sich an die Phosgenherstellung anschließende Phosgenkondensation im Rohrbündelwärmetauscher der Phosgenverflüssiger stellt sich automatisch ab und die Kühlung des Rohrbündelwärmetauschers wird einseitig geschlossen, wobei sich der Wärmetauscher von -17 °C auf 18 °C erwärmt. Im danach liegenden Phosgenlösungstank verdünnt sich die 35%-ige Phosgenlösung, weil kein frisch hergestelltes Phosgen mehr nachkommt und der Phosgenlösungstank nur noch aus der Phosgenabsorption mit einem Gemisch aus Phosgen und Monochlorbenzol befüllt wird. Nun ist die Phosgenherstellung abgestellt. Die Anlageneingänge und Anlagenausgänge sind geschlossen, das Mischrohr steht unter Kohlenmonoxid und Chlor und in den Phosgeneratoren befindet sich Phosgen. Die Abstellung der Phosgenherstellung hat insgesamt 15 Minuten gedauert.

Während der dreistündigen Abstellungsphase der Reaktionsstrecke läuft deren flüssige Phase weiterhin durch den Entphosgenierer, dessen flüssige Phase läuft zur Lösungsmitteldestillation und dessen gasförmige Phase ist auf die Phosgenabsorption geschaltet. Während der dreistündigen Spülung wird der Entphosgenierer mit 15 bar Dampf auf 130 °C beheizt. Nach dem Spülvorgang wird der Dampf zum Entphosgenierer geschlossen, und die Entphosgenierung steht und kühlt ab. Der Brüdenweg zum Phosgenabsorber bleibt offen. Wenn kein Lösungsmittel MCB mehr im Sumpf des Entphosgenierers vorliegt, wird die Ausschleusepumpe zur Lösungsmitteldestillation abgestellt. Die Entphosgenierung steht ca. 5 Minuten nach der Reaktionsstrecke.

Während der dreistündigen Abstellung der Reaktionsstrecke läuft deren flüssige Phase weiterhin durch den Entphosgenierer und von dort in die Lösungsmitteldestillation. Während der



dreistündigen Spülung wird die Lösungsmitteldestillation weiter betrieben. Die Isocyanat-Rohlösung, die aus dem Sumpf der Entphosgenierkolonne ausgetragen und mit einer Temperatur von 155 °C in die erste Destillationsstufe gefahren wird, verdünnt sich während der 3 Stunden bis nur noch Lösungsmittel MCB ankommt. Der absolute Druck am Kopf dieser Lösungsmitteldestillationskolonne ändert sich mit abnehmender Roh-MDI-Konzentration von 600 mbar auf 800 mbar und die Sumpftemperatur sinkt von 150 °C auf 120 °C. Über Kopf wird MCB gasförmig abgezogen und in einem Luftkühler kondensiert. 2,5 t/h dieses kondensierten Lösungsmittels wird in eine Waschkolonne gesprüht, um anfänglich einen möglichen Mitriss von Isocyanat in das Kondensationssystem zu verhindern. Die restlichen kondensierten, fallenden Mengen an Lösungsmittel werden über eine Vorlage mittels einer Austragepumpe in die Lösungsmittelreinigung gepumpt. Die flüssige Phase mit schwindendem Roh-MDI-Anteil wird aus dem Sumpf der Kolonne ausgetragen und in die zweite Destillationskolonne, zum Spülen dieser, gefahren. Der absolute Druck am Kopf dieser Lösungsmitteldestillationskolonne beträgt 200 mbar bei einer Sumpftemperatur von 110 °C. Über Kopf wird MCB gasförmig abgezogen, wobei dieser MCB-Gasstrom kondensiert wird und in den Sumpf der ersten Destillationskolonne zurückgeführt wird. Der Sumpf der zweiten Destillationskolonne wird über einen Gegenstromverdampfer, dessen Beheizung mit Ausbleiben von Roh-MDI etwa 30 Minuten nach Abstellung des MDA-Stromes in die Reaktionsstrecke abgestellt wird, kalt zur Rein-Destillation gepumpt. Die Lösungsmitteldestillation steht 2 Stunden nachdem die Spülung in der Reaktionsstrecke beendet ist.

Während der dreistündigen Spülung der Reaktionsstrecke läuft deren flüssige Phase weiterhin durch den Entphosgenierer, durch die Lösungsmitteldestillation und von dort in die Rein-Destillation. Während der dreistündigen Spülung wird die Rein-Destillation weiter betrieben. Die Isocyanat-Rohlösung, die aus dem Sumpf der Lösungsmitteldestillation ausgetragen und mit einer Temperatur von 120 °C in die erste Stufe der Rein-Destillation gefahren wird, verdünnt sich schon nach 30 Minuten soweit mit Lösungsmittel MCB, dass die Beheizung der Rein-Destillation abgestellt werden muss. Der absolute Druck am Kopf dieser Rein-Destillation ändert sich mit abnehmender Roh-MDI-Konzentration von 6 mbar auf 200 mbar und die Sumpftemperatur sinkt von 220 °C auf 100 °C. Mit der Einstellung der Beheizung ist die Destillation beendet und der Sumpf der Rein-Destillation wird in einen MDI-Produkttank gepumpt. Die Rein-Destillation wird zusammen mit der Lösungsmitteldestillation abgestellt.

Während der dreistündigen Spülung der Reaktionsstrecke läuft deren flüssige Phase weiterhin durch den Entphosgenierer, durch die Lösungsmitteldestillation und von dort in die Rein-Destillation. Während der dreistündigen Spülung wird die Lösungsmittelreinigung weiter betrieben. Mit dem Abstellen der Lösungsmitteldestillation fällt kein kondensierendes Lösungsmittel aus der Gasphase der Lösungsmitteldestillation mehr an. Der Einlauf über eine Vorlage mittels einer Austragepumpe in die Lösungsmittelreinigung wird geschlossen, die

Austragepumpe abgestellt, sowie die Kreislaufpumpe der Lösungsmittelreinigung abgestellt und die Beheizung des Verdampfers der Lösungsmittelreinigung geschlossen.

Solange noch Brüden aus der Reaktionsstrecke, dem Entphosgenierer und die kondensierten Brüden aus der Lösungsmittelreinigung anfallen, läuft auch die Phosgenabsorption weiter. Nach dem Abstellen der Reaktionsstrecke, des Entphosgenierers und der Lösungsmittelreinigung kann auch die Phosgenabsorption abgefahren werden. Der Einlauf der gasförmigen Phase der Reaktionsstrecke und des Entphosgenierers in den Phosgenabsorber bleiben offen. Solange die Lösungsmittelreinigung in Betrieb ist, läuft deren Destillat in den Phosgenabsorber. Der Weg des Abgases des Phosgenabsorbers zur Chlorwasserstoffabsorption bleibt solange offen, wie die Prozessabgasvernichtungsanlage läuft. Der Druck des Phosgenabsorbers bleibt während der ganzen Abstellungsphase konstant bei 1,6 bar absolut und die Temperatur bleibt konstant bei 0 °C. Das MCB (-17 °C), das auf den Kopf der Phosgenabsorption zum Waschen des Abgases, aufgegeben wird, wird abgestellt. Die Kühlung der Phosgenabsorption wird 1 Stunde nach der Abstellung der Lösungsmittelreinigung abgestellt. Nun steht die Phosgenabsorption und erwärmt sich auf Umgebungstemperatur.

Solange die Phosgenabsorption betrieben wird, bleibt die Chlorwasserstoffabsorption in Betrieb. Die Chlorwasserstoff-haltige Gasphase aus der Reaktionsstrecke und dem Entphosgenierer, die in den Phosgenabsorber gehen und von dort in die Chlorwasserstoffabsorption, verliert rasch an Chlorwasserstoff. Das Chlorwasserstoffgas der gasförmigen Phase aus der Phosgenabsorption wird in einem Absorptionsapparat mit saurem Wasser aus der Prozessabgasvernichtung und zusätzlichem Kondensatwasser in einer exothermen Reaktion zu Salzsäure absorbiert und in den Salzsäuretank gefahren. Das Abgas geht weiterhin zur Prozessabgasvernichtung. Innerhalb von 30 Minuten sinkt die ankommende Chlorwasserstoffmenge soweit, dass nur noch schwache Salzsäure entsteht, die in einen dafür vorgesehenen schwachen Salzsäuretank umgestellt wird. Gleichzeitig werden die Mengen an Kondensat von 3,2 t/h auf 1 t/h und schwacher Säure von 5,4 t/h auf 3 t/h zur Chlorwasserstoffabsorption stark gedrosselt. Sobald die Phosgenabsorption abgestellt ist, wird die Kondensat- und schwache Säure-Aufgabe auf den Chlorwasserstoffabsorber abgestellt. Der Weg zum Salzsäuretank ist geschlossen. Der Weg zum schwachen Salzsäuretank bleibt offen. Der Weg von Phosgenabsorber über Chlorwasserstoffabsorption und einschließlich Prozessabgasvernichtung bleibt offen. Die Chlorwasserstoffabsorption steht 30 Minuten nach dem Phosgenabsorber.

Nun wird das Vakuumsystem abgestellt, indem die Vakuumpumpen der Lösungsmitteldestillation und der Lösungsmittelreinigung sowie der Rein-Destillation abgestellt werden. Die Anlagenteile werden mit Stickstoff auf Normaldruck belüftet. Diese Vorgänge dauern 1 Stunde.

Nach dem Vakuumsystem wird die Kälteanlage (Ammoniakkälteanlage), mit der MCB auf -17 °C tiefgekühlt wird, um den Phosgenabsorber, den Phosgenverflüssiger und das Vakuumsystem zu betreiben, abgefahren. Dieser Vorgang dauert 30 Minuten.

5 Nun wird die Prozessabgasvernichtungsanlage abgestellt, indem zuerst der Abgasweg der Phosgenabsorption zur Chlorwasserstoffabsorption und dann von der Chlorwasserstoffabsorption zur Prozessabgasvernichtung geschlossen wird. Die Wasseraufgabe auf den mit Aktivkohle gefüllten und im Unterdruck bei 980 mbar absolut betriebenen Apparat wird gestoppt. Der Ventilator wird abgestellt. Der Wasserkreislauf mit Pumpe und Pumpenvorlage wird abgestellt. Diese Vorgänge dauern 1 Stunde.

10 Zuletzt wird die termische Abgasreinigung außer Betrieb genommen, indem der Prozessabgasweg geschlossen wird, die Erdgasflamme abgestellt wird, der Wäscherkreislauf der Rauchgaswäsche abgestellt wird und am Ende wird der Abgasventilator abgestellt. Dieser Vorgang dauert 30 Minuten.

15 Jetzt steht die komplette MDI-Anlage. Der Anlagendruck wird auf Umgebungsdruck gestellt. Die Restentleerungen aller Anlagenteile werden geöffnet, um Reststoffe aus der Anlage abzulassen. Die Komplettabstellung mit Entleerung und Spülung sämtlicher Apparate, Pumpen und Rohrleitungen hat insgesamt 24 Stunden gedauert. Die Teilanlage der Phosgenherstellung wird, wie unten beschrieben, auf die Instandhaltungsmassnahme vorbereitet.

#### **Durchführung der Instandhaltungsmaßnahme**

20 In dem Phosgenverflüssiger musste ein defekter Wärmetauscher ersetzt werden. Wie oben beschrieben, steht die Phosgenerzeugung 15 Minuten nachdem die Aminzufuhr in die Reaktionsstrecke geschlossen wurde. Die sich an die Phosgenherstellung anschließende Phosgenkondensation im Rohrbündelwärmetauscher der Phosgenverflüssiger stellt sich, wie oben beschrieben, automatisch ab. Nachdem die MDI-Anlage steht, wird der Rohrbündelwärmetauscher  
25 produktseitig im Ein- und Austritt geschlossen. Lösungsmittel MCB wird angeschlossen und der Apparat wird damit für 3 Stunden gespült. Anschließend wird das MCB 2 Stunden mit Stickstoff ausgeblasen. Der Rohrbündelwärmetauscher wird auch im Ein- und Austritt der Kühlmittelseite zeitgleich geschlossen. Das Kühlmittel MCB wird mit Stickstoff leergeblasen. Nun wird der Rohrbündelwärmetauscher gewechselt. Nach Einbau des Ersatzrohrbündelwärmetauschers wird die  
30 Dichtigkeit mit Stickstoff geprüft. Der Zeitbedarf dafür beträgt 8 Stunden.

Der Wechsel des defekten Wärmetauschers dauerte insgesamt 13 Stunden und die Gesamtanlage ist nach 37 Stunden wieder betriebsbereit. In modernen, automatisierten Produktionsanlagen spielt die Personalstärke für die Vorbereitung des Wechsels des Wärmetauschers, nämlich Teilentleerung der

Anlage, Montage der Spüleleitungen zur Reinigung des defekten Wärmetauschers mit Zu- und Ablauf, eine wichtige Rolle. In diesem Fall wird ein zusätzlicher Produktionsmitarbeiter benötigt. Handwerker zur Demontage und Montage der Rohrleitungen und für den Wärmetauscherwechsel selbst werden ebenfalls benötigt.

5 **Durchführung der Wiederanstellung der MDI-Anlage:**

Nach der 13-stündigen Reparaturarbeit am Phosgenverflüssiger ist die Phosgen-Herstellung, nachdem die Feststellung der Dichtigkeit mit Stickstoff erfolgte und die Ventile auf der Produkt- und Kühlmittelseite des Rohrbündelwärmetauschers geöffnet wurden, zum Anfahren der Anlage bereit. Nun kann die Wiederanstellung der MDI-Anlage mit der sukzessiven Inbetriebnahme der  
10 einzelnen Anlagenteile beginnen.

**Anfahren der Prozessabgasvernichtungsanlage:**

Zuerst wird die termische Abgasreinigung (TAR) in Betrieb genommen, indem der Abgasventilator und dann der Wäscherkreislauf der Rauchgaswäsche angestellt werden, dann die Erdgasflamme entzündet wird und zuletzt der Prozessabgasweg geöffnet wird. Diese Vorgänge dauern 16  
15 Stunden.

Nun wird die Prozessabgasvernichtungsanlage angestellt, indem zuerst der Wasserkreislauf mit Pumpe und Pumpenvorlage und der Ventilator angestellt werden. Dann wird mit der Wasseraufgabe auf den mit Aktivkohle gefüllten und im Unterdruck bei 980 mbar absolut betriebenen Apparat begonnen. Abschließend werden die Abgaswege von der  
20 Chlorwasserstoffabsorption zur Prozessabgasvernichtung und von der Phosgenabsorption zur Chlorwasserstoffabsorption geöffnet. Diese Vorgänge dauern 2 Stunden.

**Anfahren der Kältesysteme und Hilfssysteme:**

Die Kreisläufe der Lösungsmittel-Hilfssysteme werden zuerst in Betrieb genommen, indem die Kreislaufpumpen, die die verschiedenen Wärmetauscher der 3 Lösungsmittel-Hilfssysteme, die  
25 sich in der Temperatur unterscheiden (kalt: -17 °C, kühl: 20 °C bis 30 °C, warm: 50 °C), temperieren, angefahren werden. Dann wird die Kälteanlage (Ammoniakkälteanlage), mit der MCB auf -17 °C tiefgekühlt wird, um die Wärmetauscher des Phosgenabsorbers, des Phosgenverflüssigers, der Lösungsmitteldestillation und des Vakuumsystems zu betreiben, angefahren. Am Ende wird die Vakuumerzeugung in Betrieb genommen, indem die  
30 Vakuumpumpen angestellt werden. Diese Vorgänge dauern 4 Stunden.

**Anfahren der Lösungsmitteldestillation:**

Die Destillationskolonnen werden bis 50 % Stand mit Lösungsmittel MCB befüllt und deren MCB-Umpumpung über den Verdampfer mittels Kreislaufpumpen in Betrieb genommen. Der Vakuumweg wird geöffnet und der Verdampfer wird beheizt. Der absolute Druck am Kopf der ersten Lösungsmitteldestillationskolonne erreicht 800 mbar absolut und eine Sumpftemperatur von 123 °C stellt sich ein, wobei das Lösungsmittel anfängt zu destillieren. Über Kopf wird MCB gasförmig abgezogen und in einem Luftkühler kondensiert. 2,5 t/h dieses kondensierten Lösungsmittels wird in eine Waschkolonne gesprüht, um später den möglichen Mitriss von Isocyanat in das Kondensationssystem zu verhindern. Die restlichen kondensierten Mengen an Lösungsmittel laufen in die Vorlage der Lösungsmittelreinigung. Die flüssige Phase aus der ersten Destillationskolonne wird aus dem Sumpf der Kolonne ausgetragen und in die zweite Destillationskolonne gefahren. Der Vakuumweg wird geöffnet und der Verdampfer wird beheizt. Der absolute Druck am Kopf dieser Lösungsmitteldestillationskolonne erreicht 80 mbar absolut und eine Sumpftemperatur von 60 °C bei der das Lösungsmittel MCB anfängt zu siedeln. Über Kopf wird MCB gasförmig abgezogen, wobei dieser MCB-Gasstrom kondensiert wird und in den Sumpf der ersten Destillationskolonne zurückgeführt wird. Zur weiteren Inbetriebnahme der Lösungsmitteldestillation muss die Lösungsmittelreinigung angestellt werden. Sobald diese angestellt ist, läuft Lösungsmittel in den Lösungsmitteltank. Aus dem Tank wird das Lösungsmittel über **die Reaktionsstrecke** und den **Entphosgenierer** in die Lösungsmitteldestillation gefahren, wobei die Beheizung der Reaktionsstrecke und des Entphosgenierers angestellt werden. Nun ist die Lösungsmitteldestillation betriebsbereit und läuft über die Lösungsmittelreinigung, den Lösungsmitteltank, die Reaktionsstrecke und den Entphosgenierer im Kreis. Dieser Vorgang dauert 8 Stunden. Sobald die Phosgenierung in der Reaktionsstrecke gestartet wird, entsteht Roh-MDI, das über den Entphosgenierer in der Lösungsmitteldestillation ankommt. Wenn das Roh-MDI ankommt wird als Brüden über Kopf das Lösungsmittel MCB abgetrennt und aus dem Sumpf der Lösungsmitteldestillation wird das vom größten Teil an Lösungsmittel befreite Roh-MDI zur Reindestillation gepumpt. Der absolute Druck am Kopf der ersten Lösungsmitteldestillationskolonne wird bei 500 mbar absolut und eine Sumpftemperatur von 145 °C wird eingeregelt. Der absolute Druck am Kopf der zweiten Lösungsmitteldestillationskolonne wird bei 70 mbar absolut eingeregelt und eine Sumpftemperatur von 150 °C wird eingestellt.

**Anfahren der Lösungsmittelreinigung:**

Mit dem Anstellen der Lösungsmitteldestillation fällt kondensierendes Lösungsmittel aus der Gasphase der Lösungsmitteldestillation an. Der Vakuumweg wird geöffnet. Der Einlauf über die Vorlage mittels der in Betrieb genommenen Austragepumpe in die Lösungsmittelreinigung wird geöffnet. Die Kreislaufpumpe der Lösungsmittelreinigung wird angestellt und die Beheizung des

Verdampfers der Lösungsmittelreinigung wird geöffnet. Bei einem absoluten Druck von 500 mbar und einer Temperatur von 107 °C werden Brüden erzeugt, die kondensiert der Phosgenabsorption zugeführt werden, womit die **Phosgenabsorption**, durch Aufgabe dieser kondensierten Brüden auf deren Waschkolonne, gestartet, aber noch nicht angefahren wird. Der Phosgen-freie Sumpf der Lösungsmittelreinigung wird in den Lösungsmitteltank gepumpt. Diese Vorgänge dauern 4 Stunden.

#### **Anfahren der Phosgenabsorption:**

Sobald die kondensierten Brüden aus der Lösungsmittelreinigung ankommen, werden die Ventile der Lösungsmittel-Hilfssysteme (kühl und kalt) geöffnet, um auf die heißen Brüden, die beim Anfahren der Reaktionsstrecke entstehen, vorbereitet zu sein. Das kalte MCB, das auf den Kopf der Phosgenabsorption zum Waschen des Abgases, aufgegeben wird, wird angestellt. Der Ablauf der Phosgenabsorption ist auf den Phosgenlösungstank geschaltet. Anschließend wird der Weg vom Phosgenlösungstank zur Reaktionsstrecke geöffnet. Die Phosgenabsorption ist jetzt bereit, um auch die Brüden der Reaktionsstrecke und des Entphosgenierers aufzunehmen. Mit dem Start der Phosgenierung kommt Chlorwasserstoff, der über den offenen Abgasweg zur Chlorwasserstoffabsorption weitergeführt wird, an. Das überschüssige Phosgen wird kondensiert und ausgewaschen und läuft mit dem kondensierten Lösungsmittel zum Phosgenlösungstank ab. Der Druck des Phosgenabsorbers bleibt während der ganzen Anfahrphase konstant bei 1,6 bar absolut und die Temperatur wird auf 0 °C abgesenkt.

#### **Anfahren der Phosgenherstellung:**

Die Phosgen-Anlage wird angefahren, indem in das mit Kohlenmonoxid und Chlor befüllte Mischrohr um 1 Minute zeitversetzt Kohlenmonoxid und Chlor gefahren werden. Die Menge der beiden Einsatzstoffe, die während der Anfahrzeit  $t$  von 45 Minuten, für Chlor entsprechend nur 44 Minuten, in das Mischrohr eingeleitet werden, wird stufenlos von 0 Nm<sup>3</sup>/h auf 545 Nm<sup>3</sup>/h Kohlenmonoxid und stufenlos von 0 Nm<sup>3</sup>/h auf 455 Nm<sup>3</sup>/h Chlor, hochgezogen. Nach 45 Minuten ergibt sich im Phosgen ein Gehalt an Kohlenmonoxid von 9 %. Die Temperatur im Mischrohr beträgt 18 °C und der Druck stellt sich unmittelbar auf 1,8 bar absolut ein. Kohlenmonoxid und zeitversetzt das Mischgas aus Chlor und Kohlenmonoxid tritt in den 18 °C warmen Innenraum des Rohrbündel-Phosgengenerator ein. Die Reaktion zu Phosgen springt direkt an und ist stark exotherm. Die Reaktionswärme wird über einen Wasserkreislauf mittels Wassersiedekühlung abgeführt. Die Temperatur des Phosgens in der Austrittsleitung des Generators liegt nach 5 Minuten bei 55 °C und der Druck liegt bei 1,57 bar absolut. Das so hergestellte Phosgen wird, wie in den allgemeinen Herstellungsbedingungen beschrieben, im Phosgenverflüssiger kondensiert und im Phosgenlösungstank gesammelt. Der Phosgenverflüssiger ist betriebsbereit, wenn die

Wärmeaustauscher mit -17 °C kaltem MCB gekühlt sind und der Abgasstrom des Verflüssigers mit -17 °C kaltem MCB gewaschen wird. Nach 45 Minuten werden diese Mengenströme auf einen Eduktestrom von 810 Nm<sup>3</sup>/h Chlor und 955 Nm<sup>3</sup>/h Kohlenmonoxid erhöht. Nun läuft die Phosgenherstellung und die Phosgenkonzentration im Phosgenlösungstank wird sukzessive  
5 innerhalb von 6 Stunden auf eine 35%ige Phosgenlösung aufkonzentriert.

#### **Start der Phosgenierung in der Reaktionsstrecke:**

Der Phosgenierturm ist mit Lösungsmittel bis zur Höhe des Überlaufes befüllt und mit Hilfe eines Wärmeträgers wurde der Phosgenierturm bereits auf 105 °C aufgeheizt. Sobald die Phosgenlösungskonzentration 25 Prozent erreicht, wird der Aminweg zur Reaktionsstrecke  
10 geöffnet. Die Aminkonzentration beträgt 18 Prozent. Während des Anfahrens wird ein stöchiometrischer Überschuss von Phosgen zu MDA von 140 Prozent eingestellt. Die Reaktionsstrecke wird mit einer Last von 15 % der Nennlast in Betrieb genommen. Neben Roh-MDI entsteht bei der Reaktion auch sofort Chlorwasserstoff, der zusammen mit überschüssigem Phosgen und anteiligem Lösungsmittel den Gasweg zum Phosgenabsorber nimmt. Nach einer  
15 Stunde wird die MDA-Lösungszufuhr auf eine Last von 25 % der Nennlast erhöht, was einer Produktionsleistung von 1,35 t/h (MDI) entspricht. Die beiden Mengenströme werden erst auf die Nennlast von 5,4 t/h MDI erhöht, wenn die Reindestillation spezifikationsgerechtes Endprodukt in den Produktionstank ausspeist. Dieser Vorgang dauert 12 Stunden. Wenn die Reaktionsstrecke auf  
20 Nennlast läuft, wird ein stöchiometrischer Phosgen- zu MDA-Überschuss von 100 Prozent eingestellt. Die MDA-Konzentration in Lösungsmittel wird dann auf 28 Prozent eingestellt. Die Phosgenkonzentration in der Phosgenlösung hat mittlerweile 35 Prozent erreicht.

#### **Anfahren des Entphosgenierers:**

Der Entphosgenierer steht mit Lösungsmittel MCB aus dem Lösungsmitteltank, über die Reaktionsstrecke zur Lösungsmitteldestillation und Lösungsmittelreinigung im Kreislauf. Sobald  
25 aus dem Überlauf des Phosgenierturms der Reaktionsstrecke erstes Roh-MDI, Lösungsmittel und Phosgen ankommt, wird dieser bei 1,6 bar absolut auf eine Solltemperatur von 157 °C im Entphosgenierersumpf eingefahren und ist damit in Betrieb. Der Brüdenweg zum Phosgenabsorber war die ganze Zeit offen. Phosgen und Spuren an Lösungsmittel verlassen über den Gasweg den Entphosgenierer und entphosgeniertes Roh-MDI wird zur Lösungsmitteldestillation gepumpt.

#### **Anfahren der Chlorwasserstoff-Absorption:**

Die Abgaswege vom Phosgenabsorber kommend und zur Prozessabgasvernichtung hin sind offen. Zuerst wird die Kondensat- und schwache Säure-Aufgabe auf den Chlorwasserstoffabsorber angestellt. Der Weg zum Salzsäuretank ist geschlossen. Der Weg zum schwachen Salzsäuretank

bleibt offen. Sobald erster Chlorwasserstoff nach dem Start der Phosgenierung seinen Weg über den Phosgenabsorber in die Chlorwasserstoffabsorption findet, wird durch Einregeln von Kondensat und schwacher Salzsäure aus dem schwache Salzsäuretank die Salzsäurekonzentration im Ablauf des Chlorwasserstoffabsorbers auf 31 Prozent eingestellt. Der Weg der Salzsäure zum Salzsäuretank wird geöffnet und der Weg zum schwache Salzsäuretank wird geschlossen. Nun ist die Chlorwasserstoff-Absorption in Betrieb. Dieser Vorgang dauert 2 Stunden und läuft parallel zur Inbetriebnahme der Phosgenierung.

#### **Anfahren der Rein-Destillation:**

Sobald der absolute Druck am Kopf der zweiten Lösungsmitteldestillationskolonne bei 70 mbar absolut eingeregelt und eine Sumpftemperatur von 120 °C erreicht wurde, wird der Sumpf dieser zweiten Lösungsmitteldestillationskolonne auf den Einlauf der Rein-Destillation umgeschaltet. Bei einem Stand von 60 Prozent in der ersten Kolonne der Rein-Destillation wird die Kreislaufpumpe in Betrieb genommen und über den Verdampfer wird das Roh-MDI weiter aufgeheizt. Bei einem Vakuum von 6 mbar absolut und einer Sumpftemperatur von 220 °C wird das Roh-Isocyanat von Spuren an Lösungsmittel und von Phenylisocyanat befreit. Der Sumpf der ersten Kolonne der Rein-Destillation wird in die zweite Kolonne der Rein-Destillation gefahren. Auch hier wird die Kreislaufpumpe in Betrieb genommen und über den Verdampfer wird das Roh-MDI weiter beheizt. In dieser zweiten Kolonne wird bei 6 mbar absolut und 220 °C Sumpftemperatur das monomere MDI über Kopf der Kolonne vom polymeren MDI, das im Sumpf der Kolonne abgezogen wird, abgetrennt. Das polymere Sumpfprodukt wird in einen MDI-Produkttank gepumpt. Das monomere MDI, das am Kopf der Kolonne anfällt, wird in weiteren Kolonnen in die gewünschte Zusammensetzung der Isomeren getrennt, um dann in die jeweiligen Produkttanks gefahren zu werden.

Nun läuft die MDI-Anlage mit 25% der Nennlast. Das Hochziehen der Produktionsanlage auf Nennlast, das in einer modernen Produktionsanlage automatisiert ist, dauert nochmals 6 Stunden. Es ist zwingend erforderlich, die Produktionsanlage mit reduzierter Last anzufahren, da ansonsten die benötigten Temperaturprofile für die Phosgenierungsreaktion, die Lösungsmitteldestillation, die Lösungsmittelreinigung und die Rein-Destillation nicht schnell genug zur Verfügung stehen. Dieses würde zu unvollständigen Reaktionen, vermehrten Nebenprodukten und mangelhafter Aufarbeitung des Produktes führen. Zudem ist es wichtig die Teilanlage der Phosgenherstellung zeitlich gesehen so anzufahren, dass Phosgen zur Verfügung steht, wenn die Phosgenierungsreaktion gestartet werden soll. Wenn besagte Phosgenherstellung auch andere Abnehmer beliefert, dann muss die Produktionslast dieser Anlage nur rechtzeitig hochgefahren werden.



**Bilanz des Energie-, Hilfsstoff- und Zeitbedarfes für das Ab- und Anfahren der Anlage inklusive der Reinigungsmaßnahme:**

Der gesamte Zeitbedarf für die Maßnahme betrug 81 Stunden. Dies gilt für den Fall, wenn  
5 genügend Personal vorhanden ist und keine technischen Schwierigkeiten auftreten. Der Zeitbedarf für die Reparaturmaßnahme an sich betrug 13 Stunden. Für das Abfahren wurden 24 Stunden benötigt. Das Anfahren dauerte weitere 44 Stunden.

Insgesamt gingen so 437,4 Tonnen an Produktion von MDI verloren.

10 **Beispiel 2 (erfindungsgemäß):** Kurzstillstand der MDI-Anlage mit Kreislauffahrweise der nicht von der Reparaturmaßnahme betroffenen Anlagenteile, Reparaturmaßnahme und Wiederanstellung der MDI-Anlage.

Der Kurzstillstand der Anlage diente dazu, einen defekten Wärmeaustauscher in der Phosgenverflüssigung in der Phosgen-Herstellung zu wechseln. Hierfür wird die  
15 Phosgenherstellung komplett abgefahren und die anderen Anlagenteile wie Reaktionsstrecke, Entphosgenierer, Lösungsmittel-Destillation, Lösungsmittel-Reinigung, Rein-Destillation, Chlorwasserstoff-Absorption und Prozessabgasvernichter in Kreislauffahrweise gestellt. Die Energien während der Reparaturarbeiten sind nur im Bereich der Phosgenherstellung abgestellt. Das Vakuumsystem bleibt in Betrieb. Nach den Reparaturarbeiten wird wieder angefahren, wobei  
20 nur der gewechselte Wärmetauscher in der Phosgenherstellung inertisiert und mit Kühlmedium befüllt werden muss.

**Durchführung der Komplettabstellung der Phosgenherstellung und Einstellung der restlichen Anlagenteile der MDI-Anlage auf Kreislauffahrweise:**

Die Phosgenherstellung wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, abgestellt. Gleichzeitig beginnt die  
25 Einstellung der MDI-Anlage auf Kreislauffahrweise mit dem Abstellen des Eingangstromes von MDA in die Mischeinrichtung der Reaktionsstrecke. Dazu wird die MDA-Versorgung der Reaktionsstrecke gestoppt und der MDA-Weg vom MDA-Vorratstank mit MCB für 10 Minuten von MDA frei gespült. Die Reaktionsstrecke der Phosgenierungsanlage wird mit Phosgenlösung gespült, wobei noch im Phosgenierturm befindliches MDA zu Roh-MDI abreagiert. Dabei  
30 verdünnt sich die Roh-MDI-Lösung. Die Reaktionswärme fällt nach Stoppen der MDA-Zufuhr nicht mehr an. Die Temperatur des Phosgenierreaktors wird mittels technischer Heizung bei 110 °C gehalten. Phosgenlösung aus dem Phosgenlösungstank, die sich, wie gesagt, immer weiter

verdünnt, wird durch die Reaktionsstrecke gefahren und die Kreislauffahrweise stellt sich über den Entphosgenierer, den Phosgenabsorber und den Phosgenlösungstank zurück zum Mischer der Reaktionsstrecke ein. Der Druck in der Reaktionsstrecke verbleibt während der Kreislauffahrweise bei 1,4 bar (absolut).

- 5 Sobald die Phosgenierung in der Reaktionsstrecke mit dem Einstellen der MDA-Zufuhr beendet ist, wird der Entphosgenierer, wie oben beschrieben, mit der Reaktionsstrecke und dem Phosgenabsorber in Kreislauffahrweise gestellt. Während der Kreislauffahrweise läuft die flüssige Phase der Reaktionsstrecke weiterhin durch den Entphosgenierer, dessen flüssige Phase läuft zur Lösungsmitteldestillation und dessen gasförmige Phase ist auf die Phosgenabsorption geschaltet.
- 10 Dazu wird der Entphosgenierer weiterhin mit Dampf beheizt, wobei die Sumpftemperatur bei 150 °C gehalten wird. Die Konzentration an Roh-MDI im Entphosgenierer wird niedriger.

- Sobald die Phosgenierung in der Reaktionsstrecke mit dem Einstellen der MDA-Zufuhr beendet ist, wird der Phosgenabsorber, wie oben beschrieben, mit der Reaktionsstrecke und dem Entphosgenierer in Kreislauffahrweise gestellt. Der Einlauf der gasförmigen Phase der
- 15 Reaktionsstrecke und des Entphosgenierers in den Phosgenabsorber bleiben offen. Da auch die Lösungsmittelreinigung weiter in Betrieb ist, läuft deren Destillat ebenfalls in den Phosgenabsorber. Der Weg des Abgases des Phosgenabsorbers zur Chlorwasserstoffabsorption bleibt ebenfalls offen. Der Druck des Phosgenabsorbers verbleibt während der Kreislauffahrweise konstant bei 1,6 bar absolut und die Temperatur bleibt konstant bei 0 °C. Das MCB (-17 °C), das
- 20 auf den Kopf der Phosgenabsorption zum Waschen des Abgases, aufgegeben wird, wird von 15 Tonnen pro Stunde auf 4 Tonnen pro Stunde reduziert. Die Kühlung der Phosgenabsorption wird in Betrieb gehalten.

- Somit ist mit der Abstellung der MDA-Zufuhr in die Mischeinrichtung eine erste Kreislauffahrweise der Reaktionsstrecke, gasförmig aus dem Phosgenierturm in den
- 25 Phosgenabsorber und flüssig aus dem Phosgenierturm in den Entphosgenierer und gasförmig aus dem Entphosgenierer in die Phosgenabsorption und von dort flüssig über den Phosgenlösungstank zurück zum Mischer der Reaktionsstrecke der MDI-Anlage etabliert.

- Eine zweite Kreislauffahrweise etabliert sich nach Abstellung der MDA-Zufuhr in die Mischeinrichtung der Reaktionsstrecke aus dem Einlauf des Sumpfes des Entphosgenierers in die
- 30 Lösungsmittel-Destillation, über die Lösungsmittel-Reinigung, den Lösungsmittelstank, über die Reaktionsstrecke zurück zum Entphosgenierer.

Die Lösungsmittel-Destillation wird in Kreislauffahrweise weiterhin beheizt. Die Isocyanat-Rohlösung, die aus dem Sumpf der Entphosgeniererkolonie ausgetragen und mit einer Temperatur von 150 °C in die erste Destillationsstufe gefahren wird, verdünnt sich während der

Kreislauffahrweise bis nur noch Lösungsmittel MCB ankommt. Der absolute Druck am Kopf dieser Lösungsmitteldestillationskolonne ändert sich mit abnehmender Roh-MDI-Konzentration von 600 mbar auf 800 mbar und die Sumpftemperatur sinkt von 150 °C auf 120 °C. Über Kopf wird MCB gasförmig abgezogen und in einem Luftkühler kondensiert. 2,5 t/h dieses kondensierten Lösungsmittels wird in eine Waschkolonne gesprüht, um anfänglich einen möglichen Mitrriss von Isocyanat in das Kondensationssystem zu verhindern. Die restlichen kondensierten, fallenden Mengen an Lösungsmittel werden über eine Vorlage mittels einer Austragepumpe in die Lösungsmittelreinigung gepumpt. Die flüssige Phase mit schwindendem Roh-MDI-Anteil wird aus dem Sumpf der Kolonne ausgetragen und in die zweite Destillationskolonne gefahren. Der absolute Druck am Kopf dieser zweiten Lösungsmitteldestillationskolonne beträgt 200 mbar bei einer Sumpftemperatur von 110 °C. Über Kopf wird MCB gasförmig abgezogen, wobei dieser MCB-Gasstrom kondensiert wird und in den Sumpf der ersten Destillationskolonne zurückgeführt wird. Der Sumpf der zweiten Lösungsmittel-Destillationskolonne wird während der Kreislauffahrweise weiterhin ausgeschleust.

Die Lösungsmittel-Reinigung wird in Kreislauffahrweise weiterhin beheizt. Aus der Lösungsmitteldestillation fällt weiterhin kondensierendes Lösungsmittel aus der Gasphase der Lösungsmitteldestillation an. Der Einlauf über eine Vorlage mittels einer Austragepumpe in die Lösungsmittelreinigung bleibt offen, die Austragepumpe, sowie die Kreislaufpumpe der Lösungsmittelreinigung bleiben in Betrieb und die Beheizung des Verdampfers der Lösungsmittelreinigung wird Aufrecht erhalten. Solange die Lösungsmittelreinigung in Betrieb ist, läuft deren Destillat in den Phosgenabsorber. Der Sumpf der Lösungsmittel-Reinigung, bestehend aus inertem Lösungsmittel MCB, wird kondensiert und läuft in den Lösungsmitteltank.

Diese zweite Kreislauffahrweise wird in Betrieb gehalten, indem das Lösungsmittel aus dem Lösungsmitteltank zur Reaktionsstrecke und von dort in den Entphosgenierer und von dort zurück in den Einlauf der Lösungsmittel-Destillation gefahren wird.

Somit ist mit der Abstellung der MDA-Zufuhr in die Mischeinrichtung eine zweite Kreislauffahrweise der Reaktionsstrecke, flüssig aus dem Phosgenierturm in den Entphosgenierer und flüssig aus dem Entphosgenierer in die Lösungsmittel-Destillation und von dort gasförmig über Kopf, dann kondensiert, in die Lösungsmittel-Reinigung, von dort aus der flüssigen Phase in den Lösungsmitteltank und von dort zurück zum Mischer der Reaktionsstrecke der MDI-Anlage, etabliert.

Eine dritte Kreislauffahrweise wird mit dem Sumpf der zweiten Destillationskolonne der Lösungsmittel-Destillation aufgebaut. Dazu wird dieser Sumpf als Einlauf über einen Gegenstromverdampfer, dessen Beheizung mit Ausbleiben von Roh-MDI etwa 30 Minuten nach

Abstellung des MDA-Stromes in die Reaktionsstrecke abgestellt wird, kalt zur Polymerabtrennung (2410) gepumpt. Die Beheizung der Rein-Destillation wird ebenfalls abgestellt. Der Sumpf aus der Rein-Destillation, der hauptsächlich aus einem Gemisch aus Lösungsmittel MCB und Roh-MDI besteht, wird in einen MDI-Rohware-Lagertank gepumpt (nicht eingezeichnet). Aus dem MDI-Rohware-Lagertank wird das leicht MDI-haltige Lösungsmittel MCB zurück in den Einlauf der ersten Destillationskolonne (2200) der Lösungsmittel-Destillation gepumpt. Damit ist die dritte Kreislauffahrweise etabliert.

Der Abgasweg ist ausgehend von der gasförmigen Phase des Phosgenabsorbers in die Chlorwasserstoff-Absorption und von dort über die gasförmige Phase in die Prozessabgasvernichtung inklusive TAR geöffnet. Eine vierte Kreislauffahrweise wird etabliert, indem der Ablauf der Chlorwasserstoff-Absorption vom Salzsäure-Tank auf den schwache Salzsäure-Tank gestellt wird. Von dort wird die schwache Salzsäure zurück zum Kopf des Absorbers der Chlorwasserstoff-Absorption zurück gefahren.

Die noch verbliebene letzte Teilanlage der Prozessabgasvernichtung muss nicht auf Kreislauffahrweise gestellt werden, da ihr Normalbetrieb bereits einer Kreislauffahrweise entspricht. Der Prozessabgasweg ist, wie oben beschrieben, ausgehend von der gasförmigen Phase des Phosgenabsorbers in die Chlorwasserstoff-Absorption und von dort über die gasförmige Phase in die Prozessabgasvernichtung inklusive TAR geöffnet. Normalbetrieb bedeutet erstens, dass die termische Abgasreinigung (TAR) in Betrieb ist, der Abgasventilator und der Wäscherkreislauf der Rauchgaswäsche laufen und die Erdgasflamme entzündet ist und zweitens, dass die Prozessabgasvernichtungsanlage in Betrieb ist, der Wasserkreislauf mit Pumpe und Pumpenvorlage und der Ventilator laufen und die Wasseraufgabe auf den mit Aktivkohle gefüllten und im Unterdruck bei 980 mbar absolut betriebenen Apparat läuft.

Der einzige Unterschied zum Normalbetrieb ist, dass der schwache Salzsäure-Tank, der durch die kontinuierliche Wasseraufgabe auf den mit Aktivkohle gefüllten Apparat der Prozessabgasvernichtung und dessen Ablauf auf den schwache Salzsäure-Tank vollläuft, zur Kläranlage ausgespeist wird.

Die gesamte MDI-Anlage läuft jetzt bis auf die abgestellte Phosgenherstellung in Kreislauffahrweise. Die Vorbereitung (Einstellen Kreislauffahrweise von Reaktionsstrecke, Entphosgenierer, Lösungsmittel-Destillation, Lösungsmittel-Reinigung, Rein-Destillation, Chlorwasserstoff-Absorption und Prozessabgasvernichter und das Abstellen der Phosgen-Herstellung) für die Reparaturmaßnahme dauerte ohne Spülung und Entleerung der Apparate, Pumpen und Rohrleitungen insgesamt 15 Minuten.

**Durchführung der Reparaturmaßnahme:** die Reparaturmaßnahme wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt.

#### **Vorbereitung zur Wiederinbetriebnahme der Anlage**

Die Vorbereitungen zur Wiederinbetriebnahme der Anlage waren minimal, da schon fast alle  
5 Anlagenteile in Kreislauffahrweise laufen. Lediglich die Phosgenherstellung muss nach der  
Reparatur, wie in Beispiel 1 beschrieben, vorbereitet und anschließend in Betrieb genommen  
werden.

#### **Wiederinbetriebnahme der Anlage**

Nachdem die Phosgenherstellung in Betrieb ist, kommt Phosgen im Phosgenlösungstank der  
10 Reaktionsstrecke an. Sobald die Phosgenlösungskonzentration 25 Prozent erreicht, was nach 45  
min der Fall ist, wird der Aminweg zur Reaktionsstrecke geöffnet und die Phosgenierung wird, wie  
in Beispiel 1 beschrieben, angefahren. Die Wiederinbetriebnahme der anderen Teilanlagen wird  
ebenfalls, wie in Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel) beschrieben, aus der Kreislauffahrweise heraus  
durchgeführt. Die Ausspeisung des Ablaufes des schwache Salzsäure-Tankes zur Kläranlage wird  
15 beendet und auf den Kopf des Absorbers der Chlorwasserstoff-Absorption umgeschaltet, sobald  
erste Salzsäure aus Chlorwasserstoff in der Chlorwasserstoff-Absorption gebildet wird. Sobald  
frisches Roh-MDI im Sumpf der Kolonne 2410 (Polymerabtrennung) anfällt, wird die Heizung der  
Kolonne in Betrieb genommen, und sobald der Sumpf von Lösungsmittel befreit ist, wird der  
Sumpf vom PMDI-Rohware-Lagertank (2420 in FIG. 5) auf den MDI-Lagertank 2430 umgestellt.  
20 Während der Kreislauffahrweise wurde die Kolonne (2400) nicht mehr über die Destillat-  
Entnahme der Kolonne (2410) gespeist, lief aber destillationsgerecht aus einem Lagertank (nicht  
eingezeichnet) weiter. Wenn bei Wiederinbetriebnahme frisches MMDI (Destillat-Entnahme der  
Kolonne 2410) in der Kolonne (2400) ankommt, wird die Destillation wieder auf Solllast  
eingefahren.  
25 Wie in Beispiel 1 beschrieben, läuft die MDI-Anlage nun mit 25 % der Nennlast. Das Hochziehen  
der Produktionsanlage auf Nennlast, das in einer modernen Produktionsanlage automatisiert ist,  
dauert dann ebenfalls nochmals 2 Stunden.

Der Zeitaufwand für die gesamte Aktion (Abfahren, Ausführen der Maßnahme und Anfahren)  
betrug 16 Stunden. Der Zeitbedarf für die Reparaturmaßnahme an sich betrug 13 Stunden. Für das  
30 Abfahren wurden 15 min benötigt. Das Anfahren dauerte 2 Stunden und 45 min.

Insgesamt gingen so 86,4 Tonnen an Produktion von MDI verloren.

Somit ergab sich bei einer Nennlast von 129,6 Tagestonnen eine Mehrproduktion von 351 Tonnen MDI im Vergleich zu Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel).

**Fazit:** es werden im erfindungsgemäßen Beispiel 2 mit Kreislauffahrweise prozentual 64 % Primärenergie (Dampf und Strom) und 80 % Stickstoff weniger verbraucht als bei einer  
5 Komplettabstellung der Anlage wie in Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel). Zusätzlich ergibt sich eine stark verbesserte Produktivität der Anlage, da wegen des geringeren Zeitbedarfes für die ganze Aktion (Abfahren, Maßnahme und Anfahren) über 300 Tonnen an MDI mehr produziert werden konnten.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten (1), umfassend die Schritte:
- I) Umsetzung eines Amins (2) mit Phosgen (3) in der Flüssigphase in einer Reaktionsstrecke (1000) umfassend
- 5 I.6) eine Einrichtung (1020) zur Bereitstellung eines Amins (2), bevorzugt in Form einer Aminlösung (20) in einem Lösungsmittel (4),
- I.7) eine Einrichtung (1030) zur Bereitstellung von Phosgen (3), bevorzugt in Form einer Phosgenlösung (30) in einem Lösungsmittel (4),
- I.8) eine Einrichtung (1040) zur Bereitstellung eines Lösungsmittels (4),
- 10 I.9) eine Mischeinrichtung (1100) zur Vermischung von Amin (2) oder Aminlösung (20) mit Phosgen (3) oder Phosgenlösung (30) und optional weiterem Lösungsmittel (4) und
- I.10) einen strömungstechnisch nach der Mischeinrichtung angeordneten Reaktionsraum (1200), dem optional eine Abscheidereinrichtung (1210)
- 15 nachgeschaltet ist,
- wobei
- das Amin (2), bevorzugt in Form einer Aminlösung (20), mit einem Massenstrom  $m_2$  aus der Einrichtung 1020 und
- das Phosgen (3), bevorzugt in Form einer Phosgenlösung (30), mit einem Massenstrom  $m_3$
- 20 aus der Einrichtung 1030 sowie
- optional Lösungsmittel (4) aus der Einrichtung 1040 mit einem Massenstrom  $m_4$
- in die Mischeinrichtung 1100 geführt und dort vermischt werden,
- die erhaltene Mischung im nachgeschalteten Reaktionsraum umgesetzt wird und
- in einen flüssigen, das Roh-Isocyanat und Lösungsmittel enthaltenden Strom (60) und
- 25 einen gasförmigen, Phosgen und Chlorwasserstoff enthaltenden Strom (70) aufgetrennt wird;

- II) Trennung des flüssigen Stroms (60) aus Schritt I) in einen flüssigen, Lösungsmittel und Roh-Isocyanat enthaltenden Strom (80) und einen gasförmigen, Phosgen und Chlorwasserstoff enthaltenden Strom (90) in einer Destillationsvorrichtung (2100);
- 5 III) Trennung des flüssigen Stroms (80) in einen gasförmigen, Lösungsmittel enthaltenden Strom (110) und einen flüssigen, Roh-Isocyanat enthaltenden Strom (100) in einer Destillationsvorrichtung (2200);
- 10 IV) Trennung des gasförmigen Stroms (110), bevorzugt nach dessen Verflüssigung in einem Kondensator (2310), in einen flüssigen, Lösungsmittel enthaltenden Strom (120) und einen gasförmigen, Phosgen enthaltenden Strom (130) in einer Destillationsvorrichtung (2300);
- 15 V) Gewinnung eines flüssigen Isocyanat-Stroms (140) aus dem flüssigen Strom (100), wobei ein Nebenkomponenten und ggf. Lösungsmittel enthaltender gasförmiger Strom (150) anfällt, in einer Destillationsvorrichtung (2400), optional umfassend die Abtrennung von polymeren Isocyanatfraktionen in einer vorgeschalteten Einrichtung zur Polymerabtrennung (2410) als Strom (141);
- VI) Absorption der gasförmigen Ströme (70), (90) und (130) in Lösungsmittel (4) unter Erhalt eines flüssigen, Lösungsmittel und Phosgen enthaltenden Stroms (160) und eines gasförmigen, Chlorwasserstoff enthaltenden Stroms (170) in einer Absorptionsvorrichtung (2500);
- 20 VII) optional und bevorzugt, Absorption des gasförmigen Stroms (170) in Wasser oder verdünnter Salzsäure in einer weiteren Absorptionsvorrichtung (2600);
- VIII) optional und bevorzugt, Reinigung von Abgasströmen mindestens aus VII), bevorzugt Reinigung von Abgasströmen aus allen vorhandenen Anlagenteilen, in einer Vorrichtung zur Abgasreinigung (3000);
- 25 IX) optional und bevorzugt, Herstellung von Phosgen (3) aus Kohlenmonoxid und Chlor in einer Phosgenerzeugungs-Vorrichtung (4000), welche mit der Einrichtung (1030) zur Bereitstellung von Phosgen verbunden ist;

wobei

30 bei einer Außerbetriebnahme eines Anlagenteils oder mehrerer Anlagenteile aus den Schritten (I) bis (IX), insofern diese durchgeführt werden, der Massenstrom  $m_2$  auf null



reduziert wird und in mindestens einem der nicht außer Betrieb genommenen Anlagenteile der Ausgangsstrom dieses mindestens einen nicht außer Betrieb genommenen Anlagenteils

- (i) in den jeweiligen Anlagenteil oder
- (ii) in einen strömungstechnisch davor oder dahinter liegenden Anlagenteil geführt und von dort, optional über weitere nicht außer Betrieb genommene Anlagenteile, in den ausgehenden Anlagenteil

zurückgeführt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, umfassend Schritt (IX).
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, insbesondere gemäß Anspruch 2, bei dem bei einer Außerbetriebnahme eines Anlagenteils oder mehrerer Anlagenteile aus den Schritten (I) bis (IX), insofern diese durchgeführt werden, insbesondere bei Außerbetriebnahme der Phosgenerzeugungs-Vorrichtung (4000) aus Schritt (IX), der gasförmige Ausgangsstrom des Reaktionsraums (1200) oder, sofern vorhanden, der Abscheideeinrichtung (1210), als Eingangstrom der Absorptionsvorrichtung 2500 verwendet wird, wobei der flüssige Ausgangsstrom der Absorptionsvorrichtung 2500 über die Einrichtungen 1030 und 1100 in den Reaktionsraum (1200) und von dort, sofern vorhanden, in die Abscheideeinrichtung (1210) geführt wird.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, insbesondere gemäß Anspruch 2 oder 3, bei dem bei einer Außerbetriebnahme eines Anlagenteils oder mehrerer Anlagenteile aus den Schritten (I) bis (IX), insofern diese durchgeführt werden, insbesondere bei Außerbetriebnahme der Phosgenerzeugungs-Vorrichtung (4000) aus Schritt (IX), der flüssige Ausgangsstrom des Reaktionsraums (1200) oder, sofern vorhanden, der Abscheideeinrichtung (1210), als Eingangstrom der Destillationsvorrichtung 2100 verwendet wird, wobei der gasförmige Ausgangsstrom der Destillationsvorrichtung 2100 als Eingangstrom der Absorptionsvorrichtung 2500 verwendet wird, wobei der flüssige Ausgangsstrom der Absorptionsvorrichtung 2500 über die Einrichtungen 1030 und 1100 in den Reaktionsraum (1200) und von dort, sofern vorhanden, in die Abscheideeinrichtung (1210) geführt wird.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, insbesondere gemäß einem der Ansprüche 2 bis 4, bei dem bei einer Außerbetriebnahme eines Anlagenteils oder mehrerer Anlagenteile aus den Schritten (I) bis (IX), insofern diese durchgeführt werden, insbesondere bei Außerbetriebnahme der Phosgenerzeugungs-Vorrichtung (4000) aus Schritt (IX), der flüssige Ausgangsstrom des Reaktionsraums (1200) oder, sofern

- vorhanden, der Abscheideeinrichtung (1210), als Eingangsstrom der Destillationsvorrichtung 2100 verwendet wird, wobei der flüssige Ausgangsstrom der Destillationsvorrichtung 2100 als Eingangsstrom der Destillationsvorrichtung 2200 verwendet wird, wobei der gasförmige Ausgangsstrom der Destillationsvorrichtung 2200, optional nach Kondensation im Kondensator 2310, als Eingangsstrom der Destillationsvorrichtung 2300 verwendet wird, wobei der flüssige Ausgangsstrom der Destillationsvorrichtung 2300 über die Einrichtungen 1040, 1020 und 1100 in den Reaktionsraum (1200) und von dort, sofern vorhanden, in die Abscheideeinrichtung (1210) geführt wird.
- 5
- 10 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, insbesondere gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5, bei dem die Einrichtung zur Polymerabtrennung 2410 vorhanden ist und bei dem bei einer Außerbetriebnahme eines Anlagenteils oder mehrerer Anlagenteile aus den Schritten (I) bis (IX), insofern diese durchgeführt werden, insbesondere bei Außerbetriebnahme der Phosgenerzeugungs-Vorrichtung (4000) aus Schritt (IX), der Sumpf-Ausgangsstrom der Einrichtung zur Polymerabtrennung (2410), ggf. über einen Lagertank (2420) als Eingangsstrom der Destillationsvorrichtung 2200 verwendet wird, wobei der flüssige Ausgangsstrom der Destillationsvorrichtung 2200 in die Einrichtung zur Polymerabtrennung 2410 zurückgeführt wird.
- 15
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, insbesondere gemäß einem der Ansprüche 2 bis 6, bei dem Schritt (VII) durchgeführt wird und bei dem bei einer Außerbetriebnahme eines Anlagenteils oder mehrerer Anlagenteile aus den Schritten (I) bis (IX), insofern diese durchgeführt werden, insbesondere bei Außerbetriebnahme der Phosgenerzeugungs-Vorrichtung (4000) aus Schritt (IX), der flüssige Ausgangsstrom der Absorptionsvorrichtung 2600, ggf. über einen Lagertank (2620), wieder in die Absorptionsvorrichtung 2600 zurückgeführt wird.
- 20
- 25
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem das Amin (2) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylendiphenyldiamin, Polymethylenpolyphenylenpolyamin, einem Gemisch aus Methylendiphenyldiamin und Polymethylenpolyphenylenpolyamin, Toluylendiamin, Xylylendiamin, Hexamethyldiamin, Isophorondiamin und Naphthyldiamin.
- 30
9. Anlage (10000) zur Herstellung von Isocyanaten (1) in der Flüssigphase, umfassend die Anlagenteile
- I) eine Reaktionsstrecke (1000) umfassend

- I.6) eine Einrichtung (1020) zur Bereitstellung eines Amins (2), bevorzugt in Form einer Aminlösung (20) in einem Lösungsmittel (4),
- I.7) eine Einrichtung (1030) zur Bereitstellung von Phosgen (3), bevorzugt in Form einer Phosgenlösung (30) in einem Lösungsmittel (4),
- 5 I.8) eine Einrichtung (1040) zur Bereitstellung eines Lösungsmittels (4),
- I.9) eine Mischeinrichtung (1100) zur Vermischung von Amin (2) oder Aminlösung (20) mit Phosgen (3) oder Phosgenlösung (20) und optional weiterem Lösungsmittel (4) und
- 10 I.10) einen strömungstechnisch nach der Mischeinrichtung angeordneten Reaktionsraum (1200) zur Durchführung der Phosgenierung, dem optional eine Abscheidereinrichtung (1210) nachgeschaltet ist, wobei der Reaktionsraum oder die Abscheidervorrichtung mit Abfuhrleitungen für einen flüssigen Strom (60) und einen gasförmigen Strom (70) versehen sind;
- 15 II) eine Destillationsvorrichtung (2100) zur Auftrennung des flüssigen Stroms (60) in einen flüssigen Strom (80) und einen gasförmigen Strom (90);
- III) eine Destillationsvorrichtung (2200) zur Trennung des flüssigen Stroms (80) in einen gasförmigen Strom (110) und einen flüssigen Strom (100);
- 20 IV) eine Destillationsvorrichtung (2300) zur Trennung des gasförmigen Stroms (110), bevorzugt nach dessen Verflüssigung in einem Kondensator (2310), in einen flüssigen Strom (120) und einen gasförmigen Strom (130);
- 25 V) eine Destillationsvorrichtung (2400) zur Gewinnung eines flüssigen Isocyanat-Stroms (140) aus dem flüssigen Strom (100), wobei ein Nebenkomponenten und ggf. Lösungsmittel enthaltender gasförmiger Strom (150) anfällt, optional umfassend eine vorgeschaltete Einrichtung zur Polymerabtrennung (2410) zur Abtrennung von polymeren Isocyanatfraktionen (141);
- VI) eine Vorrichtung zur Absorption (2500) der gasförmigen Ströme (70), (90) und (130) in Lösungsmittel unter Erhalt eines flüssigen Stroms (160) und eines gasförmigen Stroms (170);
- 30 VII) optional (und bevorzugt) eine Vorrichtung zur Absorption (2600) des gasförmigen Stroms (170) in Wasser;

- VIII) optional (und bevorzugt) eine Vorrichtung zur Aufarbeitung von Abgasströmen (3000), welche zur Aufarbeitung von Abgasströmen mindestens aus VII), bevorzugt zur Aufarbeitung von Abgasströmen aus allen vorhandenen Anlagenteilen, ausgestaltet ist;
- 5 IX) optional (und bevorzugt) eine Vorrichtung (4000) zur Herstellung von Phosgen, welche mit der Einrichtung (1030) verbunden ist;
- wobei
- die Anlage (10000) derart ausgestaltet ist, dass bei einer Außerbetriebnahme eines oder mehrerer der Anlagenteile I) bis IX), insofern diese vorhanden sind,
- 10 der Massenstrom  $m_2$  auf null reduziert wird und in mindestens einem der nicht außer Betrieb genommenen Anlagenteile der Ausgangsstrom dieses mindestens einen nicht außer Betrieb genommenen Anlagenteils
- (i) in den jeweiligen Anlagenteil oder
- (ii) in einen strömungstechnisch davor oder dahinter liegenden Anlagenteil geführt und
- 15 von dort, optional über weitere nicht außer Betrieb genommene Anlagenteile, in den ausgehenden Anlagenteil
- zurückgeführt werden kann.
10. Anlage (10000) gemäß Anspruch 9, bei der die Reduktion des Massenstroms  $m_2$  auf null und/oder die Zurückführung des Ausgangsstroms des mindestens einen nicht außer Betrieb
- 20 genommenen Anlagenteils
- (i) in den jeweiligen Anlagenteil oder
- (ii) in einen strömungstechnisch davor oder dahinter liegenden Anlagenteil geführt und von dort, optional über weitere nicht außer Betrieb genommene Anlagenteile, in den ausgehenden Anlagenteil
- 25 bei einer Außerbetriebnahme eines oder mehrerer der Anlagenteile I) bis IX), insofern diese vorhanden sind, durch prozessleittechnische Einrichtungen realisiert ist.
11. Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Herstellung von Isocyanaten in der Flüssigphase, umfassend die folgenden Anlagenteile:
- I) eine Reaktionsstrecke (1000) umfassend

- I.6) eine Einrichtung (1020) zur Bereitstellung eines Amins (2), bevorzugt in Form einer Aminlösung (20) in einem Lösungsmittel (4),
- I.7) eine Einrichtung (1030) zur Bereitstellung von Phosgen (3), bevorzugt in Form einer Phosgenlösung (30) in einem Lösungsmittel (4),
- 5 I.8) eine Einrichtung (1040) zur Bereitstellung eines Lösungsmittels (4),
- I.9) eine Mischeinrichtung (1100) zur Vermischung von Amin (2) oder Aminlösung (20) mit Phosgen (3) oder Phosgenlösung (20) und optional weiterem Lösungsmittel (4) und
- 10 I.10) einen strömungstechnisch nach der Mischeinrichtung angeordneten Reaktionsraum (1200) zur Durchführung der Phosgenierung, dem optional eine Abscheidereinrichtung (1210) nachgeschaltet ist, wobei der Reaktionsraum oder die Abscheidervorrichtung mit Abfuhrleitungen für einen flüssigen Strom (60) und einen gasförmigen Strom (70) versehen sind;
- 15 II) eine Destillationsvorrichtung (2100) zur Auftrennung des flüssigen Stroms (60) in einen flüssigen Strom (80) und einen gasförmigen Strom (90);
- III) eine Destillationsvorrichtung (2200) zur Trennung des flüssigen Stroms (80) in einen gasförmigen Strom (110) und einen flüssigen Strom (100);
- 20 IV) eine Destillationsvorrichtung (2300) zur Trennung des gasförmigen Stroms (110), bevorzugt nach dessen Verflüssigung in einem Kondensator (2310), in einen flüssigen Strom (120) und einen gasförmigen Strom (130);
- 25 V) eine Destillationsvorrichtung (2400) zur Gewinnung eines flüssigen Isocyanat-Stroms (140) aus dem flüssigen Strom (100), wobei ein Nebenkomponenten und ggf. Lösungsmittel enthaltender gasförmiger Strom (150) anfällt, optional umfassend eine vorgeschaltete Einrichtung zur Polymerabtrennung (2410) zur Abtrennung von polymeren Isocyanatfraktionen (141);
- VI) eine Vorrichtung zur Absorption (2500) der gasförmigen Ströme (70), (90) und (130) in Lösungsmittel unter Erhalt eines flüssigen Stroms (160) und eines gasförmigen Stroms (170);
- 30 VII) optional (und bevorzugt) eine Vorrichtung zur Absorption (2600) des gasförmigen Stroms (170) in Wasser;

VIII) optional (und bevorzugt) eine Vorrichtung zur Aufarbeitung von Abgasströmen (3000), welche zur Aufarbeitung von Abgasströmen mindestens aus VII), bevorzugt zur Aufarbeitung von Abgasströmen aus allen vorhandenen Anlagenteilen, ausgestaltet ist;

5 IX) optional (und bevorzugt) eine Vorrichtung (4000) zur Herstellung von Phosgen, welche mit der Einrichtung (1030) verbunden ist;

wobei

bei einer Produktionsunterbrechung die folgenden Schritte durchlaufen werden:

(i) Unterbrechen der Zufuhr von Amin (2) in die Mischeinrichtung 1100;

10 (ii) Sofern vorhanden, Abschalten der Vorrichtung (4000) zur Herstellung von Phosgen;

(iii) Verringerung der Phosgenzufuhr in die Mischeinrichtung (1100) auf bevorzugt einen Wert im Bereich von 10 % bis 50 % der Phosgenzufuhr im Regelbetrieb;

15 (iv) Verringerung der Lösungsmittelzufuhr in die Mischeinrichtung (1100) auf bevorzugt einen Wert im Bereich von 10 % bis 50 % der Lösungsmittelzufuhr im Regelbetrieb, bevorzugt durch Verringerung der Lösungsmittelzufuhr in die Einrichtungen 1020 und 1030;

(v) Fahren mindestens eines Anlagenteiles so, dass der Ausgangsstrom des jeweiligen Anlagenteils

20 (v)(i) in den jeweiligen Anlagenteil oder

(v)(ii) in einen strömungstechnisch davor oder dahinter liegenden Anlagenteil geführt und von dort, optional über weitere nicht außer Betrieb genommene Anlagenteile, in den ausgehenden Anlagenteil

zurückgeführt wird.

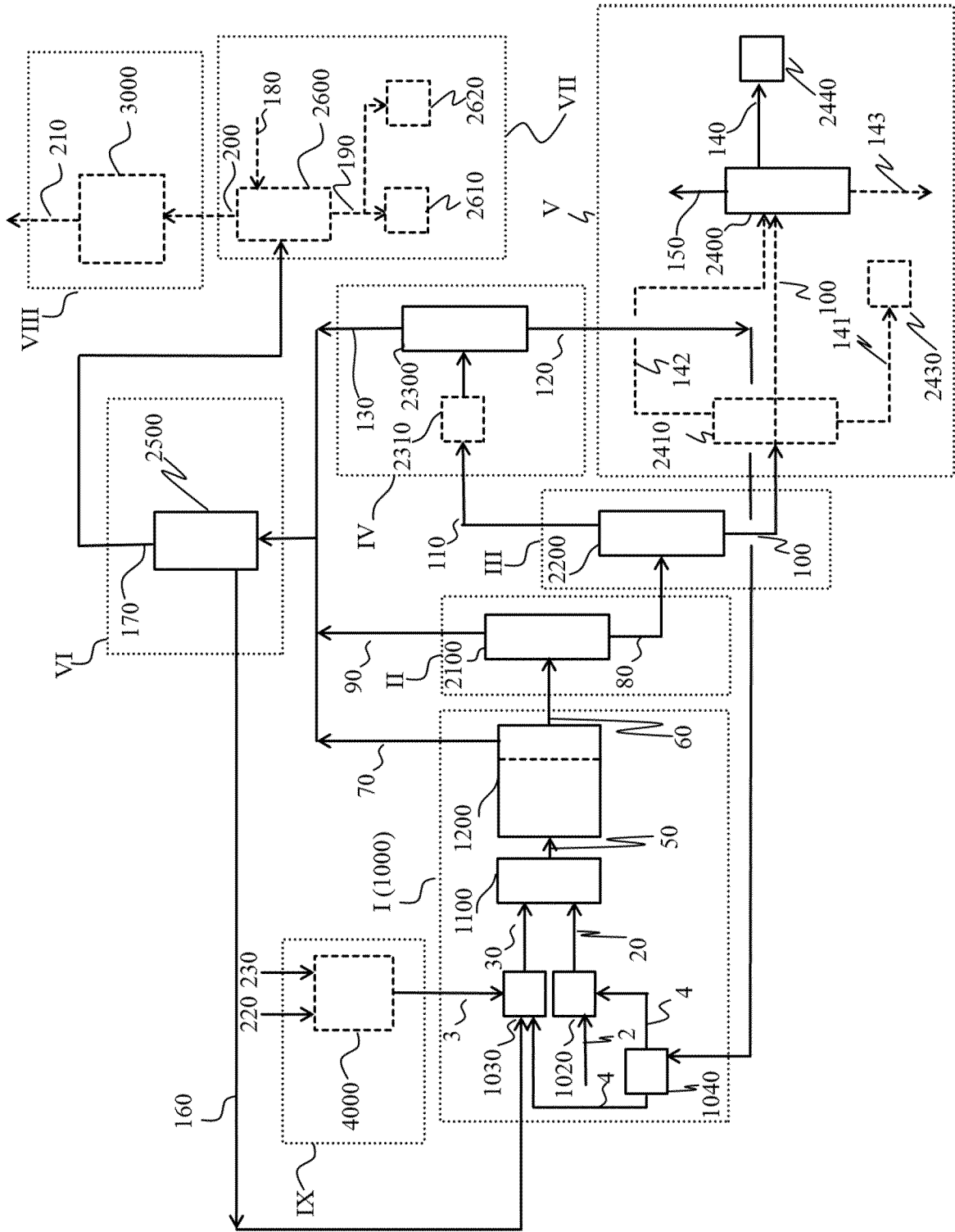
25 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, bei dem im Anschluss an Schritt (v) die folgenden Schritte durchlaufen werden:

(vi) Außerbetriebnahme mindestens eines Anlagenteils;

(vii) Erforderlichenfalls Öffnen des in Schritt (vi) außer Betrieb genommenen mindestens einen Anlagenteils;

- (viii) Durchführen einer Instandhaltungs-, Reinigungs- und/oder Reparaturmaßnahme in dem mindestens einen in Schritt (vi) außer Betrieb genommenen Anlagenteil;
  - (ix) Erforderlichenfalls Schließen und optional Inertisieren des mindestens einen in Schritt (vi) außer Betrieb genommenen Anlagenteils.
- 5 13. Verfahren gemäß Anspruch 12, bei dem im Anschluss an Schritt (ix) die folgenden Schritte durchlaufen werden:
- (x) Anfahren des mindestens einen in Schritt (vi) außer Betrieb genommenen Anlagenteils,
  - (xi) Sofern vorhanden, Anfahren der Vorrichtung 4000 zur Phosgenerzeugung,
  - 10 (xii) Starten, bevorzugt in dieser Reihenfolge, der Zufuhr von Lösungsmittel, Phosgen und Amin in der Reaktionsstrecke 1000 (I).
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, bei dem im Anschluss an Schritt (xii) die folgenden Schritte durchlaufen werden:
- (xiii) Warten auf Einsatz- oder Hilfsstoffe, und, sobald diese eingetroffen sind,
  - 15 (xiv) Starten, bevorzugt in dieser Reihenfolge, der Zufuhr von Lösungsmittel, Phosgen und Amin in der Reaktionsstrecke 1000 (I).
15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 bis 14, bei dem das Amin (2) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylendiphenyldiamin, Polymethylenpolyphenylenpolyamin, einem Gemisch aus Methylendiphenyldiamin und Polymethylenpolyphenylenpolyamin,
- 20 Toluylendiamin, Xylylendiamin, Hexamethyldiamin, Isophorondiamin und Naphthyldiamin.

-1/5-



Zeichnungen:

FIG. 1



-2/5-

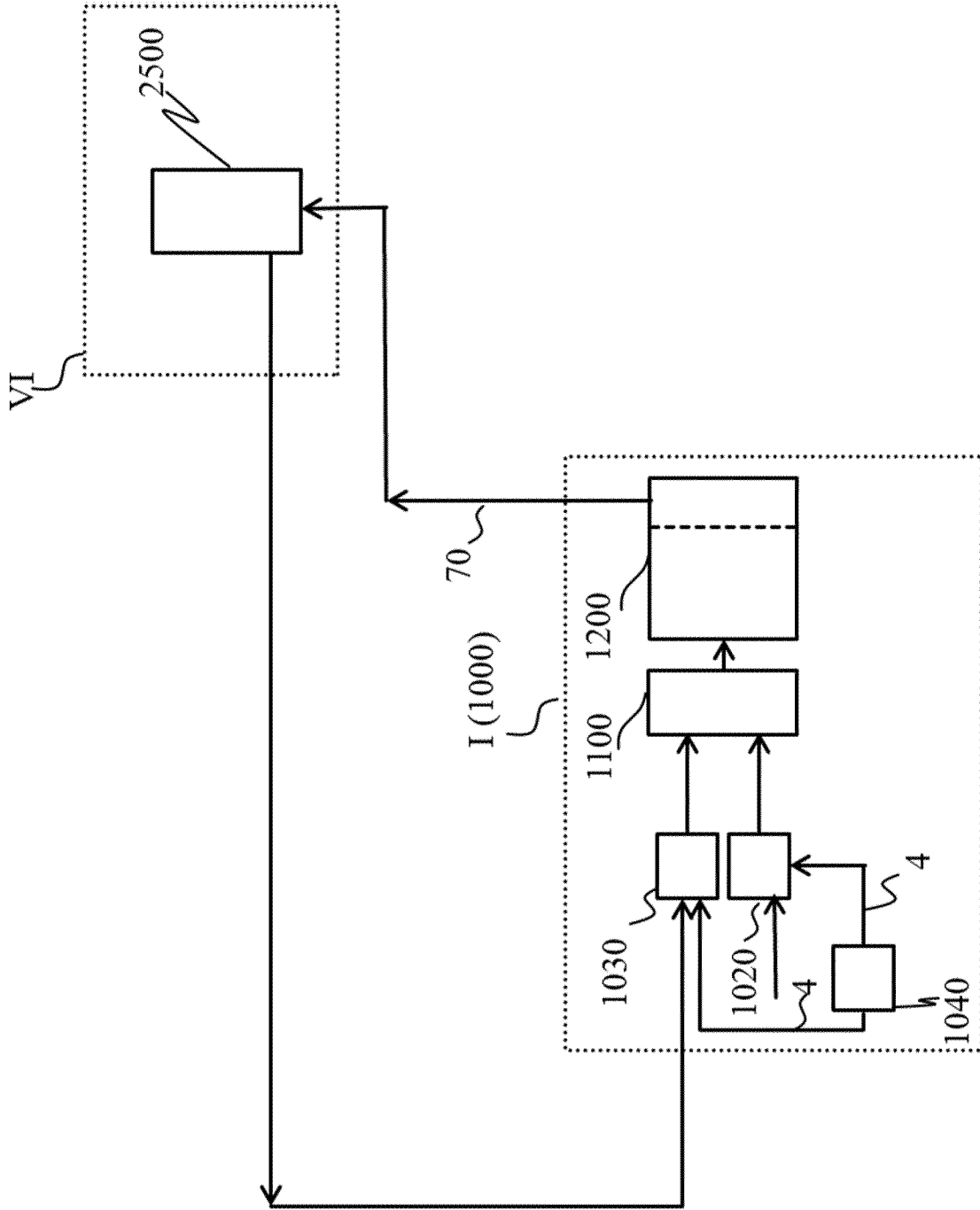


FIG. 2

-3/5-

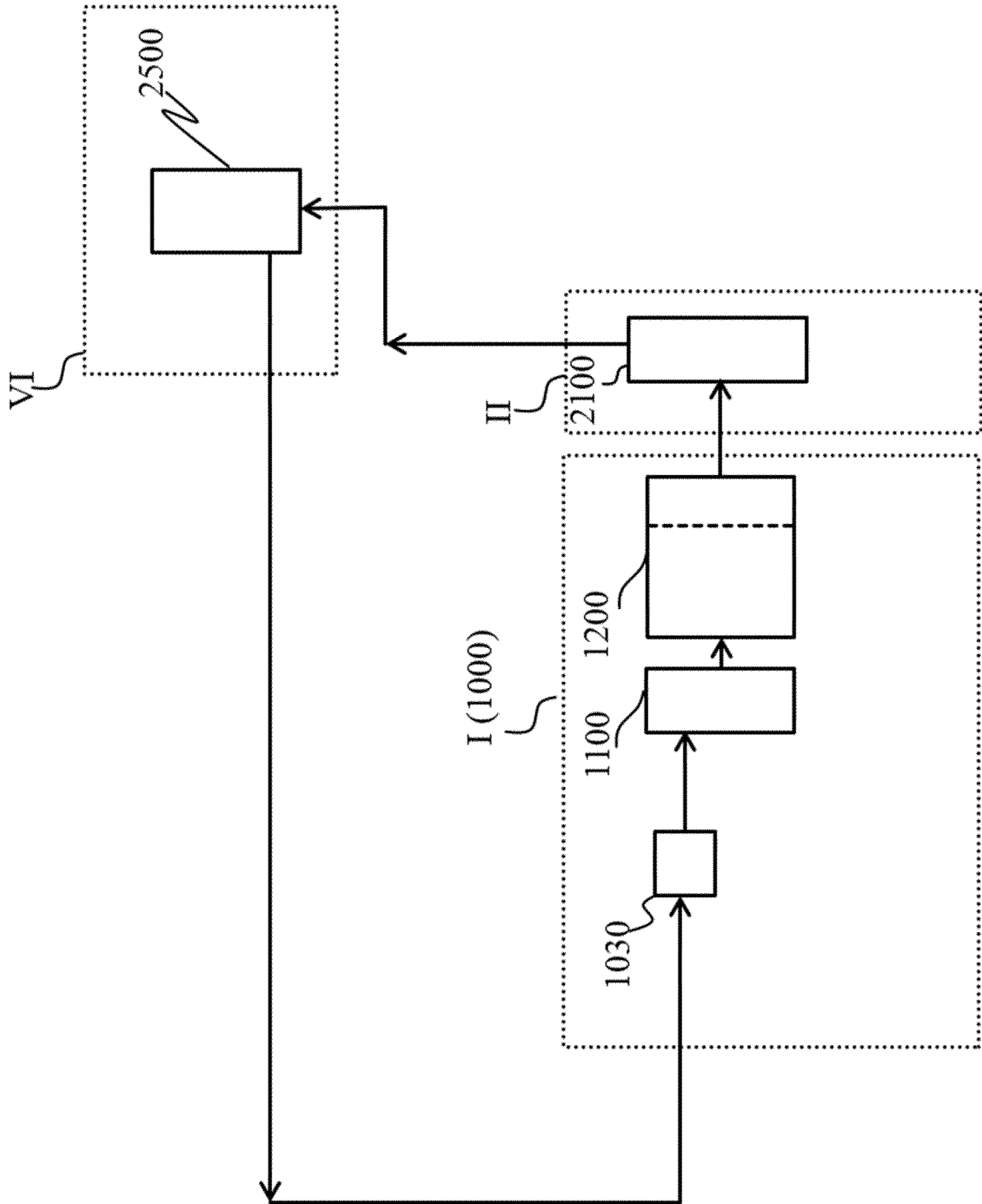


FIG. 3

-4/5-

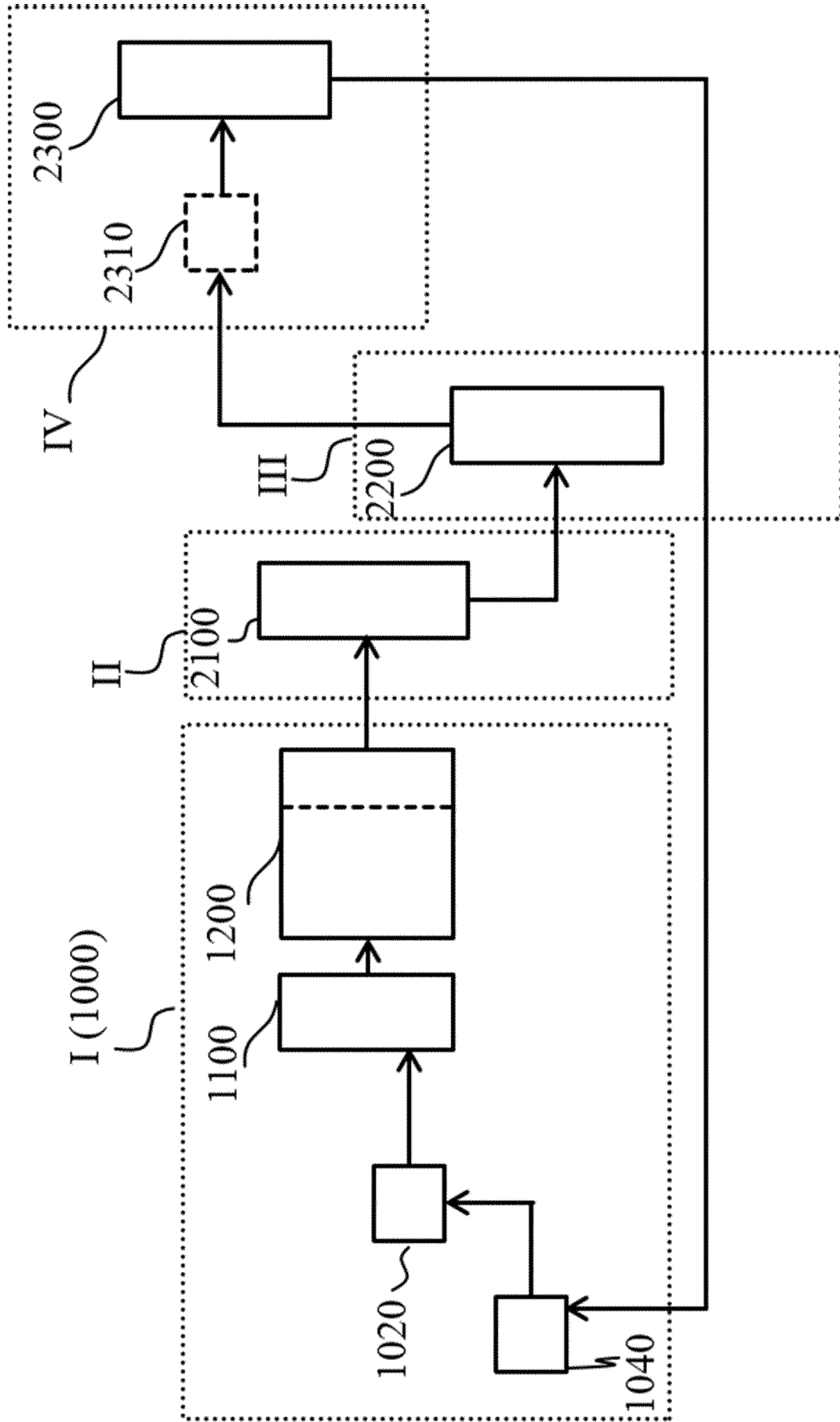


FIG. 4

-5/5-

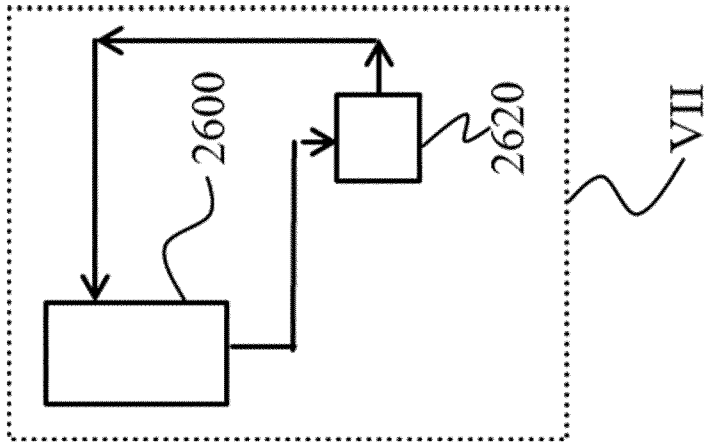


FIG. 6

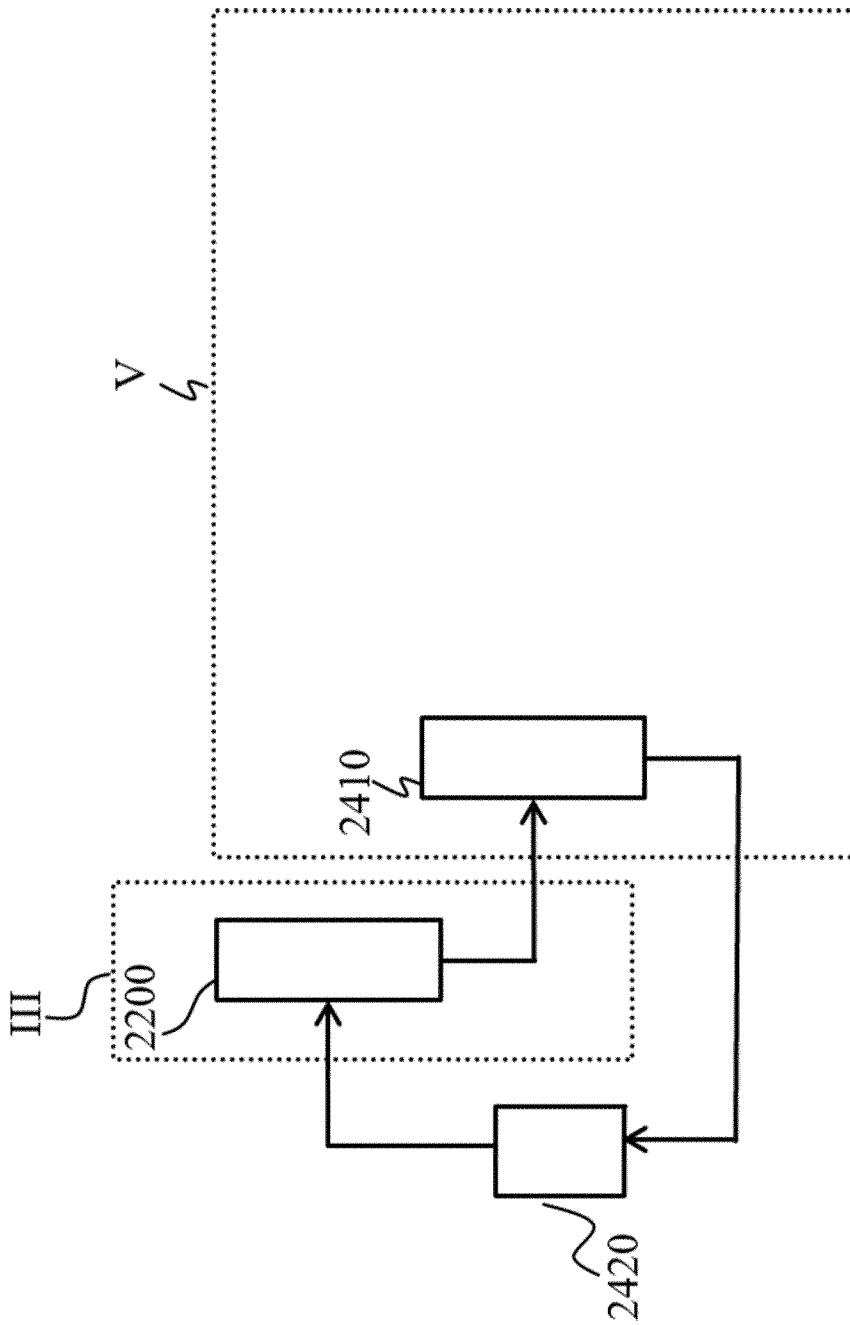


FIG. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/072327

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. B01J19/00 C07C263/10 C07C265/14  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
B01J C07C  
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
EPO-Internal

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| Category*                              | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| A                                      | WO 2009/037179 A1 (BASF SE [DE]; KNOESCHE CARSTEN [DE]; WOELFERT ANDREAS [DE]; MATTKE TOR) 26 March 2009 (2009-03-26)<br>cited in the application<br>claim 1<br>figures 1-3<br>page 14, line 30 - page 17, line 12<br>page 18, line 11 - line 17<br>----- | 1-15                  |
| A                                      | DE 195 21 800 A1 (BAYER AG [DE])<br>23 May 1996 (1996-05-23)<br>claim 1<br>figure 1<br>column 4, line 24 - column 5, line 7<br>-----<br>-/--  | 1-15                  |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

|   |  |
|---|--|
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date   | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  | "&" document member of the same patent family  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

|  |  |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search<br>20 October 2016 | Date of mailing of the international search report<br>07/11/2016 |
|--|--|

|  |   |
|--|---|
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer<br>Guazzelli, Giuditta |
|--|---|

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/072327

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| A  | WO 2013/029918 A1 (BASF SE [DE]; MATTKE<br>TORSTEN [DE]; OLBERT GERHARD [DE])<br>7 March 2013 (2013-03-07)<br>cited in the application<br>claims 1, 3<br>----- | 1-15                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/072327

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| WO 2009037179                          | A1               | 26-03-2009              |                  |
|  |                  | AT 534620 T             | 15-12-2011       |
|  |                  | BR PI0816892 A2         | 24-03-2015       |
|  |                  | CN 101801920 A          | 11-08-2010       |
|  |                  | EP 2200976 A1           | 30-06-2010       |
|  |                  | JP 5404627 B2           | 05-02-2014       |
|  |                  | JP 2010539210 A         | 16-12-2010       |
|  |                  | KR 20100087109 A        | 03-08-2010       |
|  |                  | US 2010217035 A1        | 26-08-2010       |
|  |                  | WO 2009037179 A1        | 26-03-2009       |
| -----                                  |                  |                         |                  |
| DE 19521800                            | A1               | 23-05-1996              |                  |
|  |                  | DE 19521800 A1          | 23-05-1996       |
|  |                  | KR 100381878 B1         | 17-11-2003       |
|  |                  | YU 68995 A              | 14-08-1998       |
|  |                  | ZA 9509751 B            | 29-05-1996       |
| -----                                  |                  |                         |                  |
| WO 2013029918                          | A1               | 07-03-2013              |                  |
|  |                  | CN 103764626 A          | 30-04-2014       |
|  |                  | EP 2751073 A1           | 09-07-2014       |
|  |                  | WO 2013029918 A1        | 07-03-2013       |
| -----                                  |                  |                         |                  |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. B01J19/00 C07C263/10 C07C265/14  
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 B01J C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A          | WO 2009/037179 A1 (BASF SE [DE]; KNOESCHE CARSTEN [DE]; WOELFERT ANDREAS [DE]; MATTKE TOR) 26. März 2009 (2009-03-26)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Anspruch 1<br>Abbildungen 1-3<br>Seite 14, Zeile 30 - Seite 17, Zeile 12<br>Seite 18, Zeile 11 - Zeile 17<br>----- | 1-15               |
| A          | DE 195 21 800 A1 (BAYER AG [DE])<br>23. Mai 1996 (1996-05-23)<br>Anspruch 1<br>Abbildung 1<br>Spalte 4, Zeile 24 - Spalte 5, Zeile 7<br>-----<br>-/--   | 1-15               |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Oktober 2016

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/11/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Guazzelli, Giuditta



| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |   |                    |
|---|---|--------------------|
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
| A   | WO 2013/029918 A1 (BASF SE [DE]; MATTKE<br>TORSTEN [DE]; OLBERT GERHARD [DE])<br>7. März 2013 (2013-03-07)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Ansprüche 1, 3<br>----- | 1-15               |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/072327

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 2009037179 A1                                   | 26-03-2009                    | AT 534620 T                       | 15-12-2011                    |
|  |                               | BR PI0816892 A2                   | 24-03-2015                    |
|  |                               | CN 101801920 A                    | 11-08-2010                    |
|  |                               | EP 2200976 A1                     | 30-06-2010                    |
|  |                               | JP 5404627 B2                     | 05-02-2014                    |
|  |                               | JP 2010539210 A                   | 16-12-2010                    |
|  |                               | KR 20100087109 A                  | 03-08-2010                    |
|  |                               | US 2010217035 A1                  | 26-08-2010                    |
|  |                               | WO 2009037179 A1                  | 26-03-2009                    |
| -----  |                               |                                   |                               |
| DE 19521800 A1                                     | 23-05-1996                    | DE 19521800 A1                    | 23-05-1996                    |
|  |                               | KR 100381878 B1                   | 17-11-2003                    |
|  |                               | YU 68995 A                        | 14-08-1998                    |
|  |                               | ZA 9509751 B                      | 29-05-1996                    |
| -----  |                               |                                   |                               |
| WO 2013029918 A1                                   | 07-03-2013                    | CN 103764626 A                    | 30-04-2014                    |
|  |                               | EP 2751073 A1                     | 09-07-2014                    |
|  |                               | WO 2013029918 A1                  | 07-03-2013                    |
| -----  |                               |                                   |                               |