



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 428**

51 Int. Cl.:
C07C 209/78 (2006.01)
C07C 209/84 (2006.01)
C07C 263/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07000738 .0**
96 Fecha de presentación : **16.01.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1813597**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.08.2007**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de di- y poliaminas del grupo de difenilmetano.**

30 Prioridad: **28.01.2006 DE 10 2006 004 041**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.09.2011

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Kegenhoff, Berthold;**
Adamson, Richard;
Uchdorf, Rudolf y
Pohl, Fritz

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 364 428 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de di- y poliaminas del grupo del difenilmetano

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de mezclas de di- y poliaminas del grupo del difenilmetano (MDA) que contienen menos de 1000 ppm de agua y menos de 200 ppm de anilina mediante reacción de anilina y formaldehído en presencia de catalizadores ácidos y a continuación separación del catalizador ácido así como separación por destilación subsiguiente de agua y anilina en una destilación de al menos dos etapas que comprende una evaporación súbita y enfriamiento subsiguiente.

En general se conoce la preparación de mezclas de di- y poliaminas del grupo del difenilmetano (MDA) con el componente principal diaminodifenilmetano (diaminas) mediante reacción de anilina con formaldehído en presencia de catalizadores ácidos. Las mezclas de di- y poliaminas se usan sobre todo para la fabricación de di- y poliisocianatos (MDI) correspondientes. Ejemplos de procedimientos en continuo o parcialmente discontinuos se dan a conocer en los documentos EP-A-1 344 766, US-A-5286760, EP-A-451442 y WO-A-99/40059. En ellos se cita concretamente que tras neutralización de la mezcla de reacción ácida, separación de fase y dado el caso lavado con agua se separa agua adherida y anilina en exceso por destilación, normalmente a vacío. Sin embargo estos documentos no dan indicación alguna sobre el contenido de agua y anilina para el uso adicional de di- y poliaminas para la producción de di- y poliisocianatos correspondientes. Tampoco se describe en la bibliografía procedimiento alguno para la consecución de estos contenidos bajos en agua y anilina. Tampoco se da indicación alguna en la bibliografía de cómo se puede optimizar energéticamente la destilación de di- y poliaminas con separación de anilina y agua. Un campo problemático adicional es el retorno de la anilina separada a la reacción, debiendo realimentarse en la medida de lo posible nada de MDA a la reacción con formaldehído según el documento EP-A-0283757.

Se ha encontrado ahora que bajos contenidos de agua y anilina en las di- y poliaminas por debajo de 1000 ppm de agua y por debajo de 200 ppm de anilina es una condición importante para el procesamiento en los correspondientes di- y poliisocianatos con bajo contenido en productos secundarios. Contenidos elevados en agua y anilina en las di- y poliaminas conducen en el proceso de la producción de isocianato a reacciones secundarias, por ejemplo, a contenidos elevados en hierro e isocianatos de bajo punto de ebullición, que por su parte conducen a la formación de impurezas que contienen cloro. Adicionalmente se ha encontrado que se pueden obtener estos contenidos muy bajos en agua y anilina mediante una secuencia especialmente determinada de etapas de destilación y preferiblemente con aprovechamiento del calor de di- y poliaminas obtenidas que contiene menos de 1000 ppm de agua y menos de 200 ppm de anilina. A este respecto la anilina recuperada como destilado tras la separación de agua contiene preferiblemente menos de 0,5% en peso de di- y poliaminas. Dado el caso se puede usar también adicionalmente calor externo adicional, preferiblemente vapor de una presión absoluta de 600 kPa (6 bar) o inferior, y se consigue de este modo con menor uso de energía primaria una conducción de proceso estable. Además se ha encontrado que las di- y poliaminas se escinden en el almacenamiento a altas temperaturas, especialmente por encima de 150° C, de nuevo en anilina, de modo que es esencial un enfriamiento del producto tras la destilación para la obtención de la calidad.

El objetivo de la presente invención ha consistido por tanto en proporcionar un procedimiento que pueda llevarse a cabo de forma sencilla y con bajo consumo de energía para la preparación de di- y poliaminas del grupo del difenilmetano, que haga posible una producción de di- y poliisocianatos correspondientes mediante fosgenación subsiguiente con formación reducida de productos secundarios.

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de di- y poliaminas del grupo del difenilmetano, en el que

a) se hace reaccionar anilina y formaldehído en presencia de un catalizador ácido dando una mezcla de reacción que contiene di- y poliaminas, y

b) se neutraliza la mezcla de reacción que contiene di- y poliaminas, y

c) se separa la mezcla de reacción neutralizada que contiene di- y poliaminas en una fase orgánica que contiene di- y poliaminas y una fase acuosa, y

d) se separan de la fase orgánica que contiene di- y poliaminas por destilación agua y anilina.

caracterizado porque

d1) la destilación en la etapa d) comprende al menos una etapa de concentración preliminar y al menos una etapa de destilación subsiguiente, y

d2) se separan parcialmente en la etapa de concentración preliminar de la fase orgánica que contiene di- y poliaminas mediante evaporación súbita anilina y agua, y

d3) se separan en la etapa de destilación subsiguiente la anilina y agua aún contenidas, obteniéndose di- y

poliaminas que contienen menos de 1000 ppm de agua y menos de 200 ppm de anilina, referido al peso de las di- y poliaminas, y

e) se enfrían a continuación las di- y poliaminas que contienen menos de 1000 ppm de agua y menos de 200 ppm de anilina.

- 5 En la etapa e) se realiza el enfriamiento de di- y poliaminas que contienen menos de 100 ppm de agua y menos de 200 ppm de anilina preferiblemente mediante intercambio de calor con la fase orgánica obtenida en la etapa c) que contiene di- y poliaminas antes o durante su destilación en la etapa d), con especial preferencia antes o durante la evaporación súbita en la etapa de concentración preliminar (etapa d2)).

10 Preferiblemente la mezcla obtenida como destilado en la etapa d3) de anilina y agua contiene menos de 0,5% en peso de di- y poliaminas, referido al peso de anilina o de la porción de anilina en la mezcla. Se separa preferiblemente de esta mezcla de anilina y agua la anilina y se obtiene a este respecto una anilina que contiene menos de 0,5% en peso de di- y poliaminas.

15 Preferiblemente el enfriamiento de di- y poliaminas que contienen menos de 1000 ppm de agua y menos de 200 ppm de anilina se realiza en la etapa e) esencialmente directamente tras su salida de la destilación en la etapa d). Preferiblemente el tiempo de residencia de las di- y poliaminas que contienen menos de 1000 ppm de agua y menos de 200 ppm de anilina tras su salida de la etapa de destilación (etapa d)) es a una temperatura de 180° C o superior de 30 minutos como máximo, con especial preferencia de 10 minutos como máximo.

20 La invención se refiere también a un procedimiento para la producción de di- y poliisocianatos del grupo del difenilmetano, en el que las di- y poliaminas se preparan según el procedimiento de acuerdo con la invención y a continuación se hacen reaccionar con fosgeno dando los di- y poliisocianatos correspondientes. A este respecto se puede llevar a cabo la fosgenación según uno de los procedimientos conocidos del estado de la técnica (por ejemplo, documentos DE-A-844 896 o DE-A-198 17 691).

25 La condensación catalizada con ácido de anilina y formaldehído en la etapa a) se puede llevar a cabo según un procedimiento de acuerdo con el estado de la técnica. A este respecto se condensan normalmente anilina y solución de formaldehído acuosa en relaciones molares en el intervalo de 1,7:1 a 20:1, preferiblemente de 1,7:1 a 5:1 en presencia de un catalizador ácido, normalmente de un ácido mineral fuerte como ácido clorhídrico, con uso de 0,001 a 0,9, preferiblemente de 0,08 a 0,5 mol de ácido mineral por mol de anilina. Se pueden usar naturalmente también catalizadores ácidos sólidos como se describen en la bibliografía. A este respecto se puede añadir el formaldehído en una mezcla de anilina y catalizador ácido y reaccionar la solución de reacción mediante calentamiento gradual. De forma alternativa se puede reaccionar previamente también anilina y formaldehído y a continuación se adiciona el catalizador ácido o una mezcla de anilina adicional y catalizador ácido, haciendo reaccionar luego la solución de reacción mediante calentamiento gradual. Esta reacción se puede realizar de forma continua o discontinua según uno de los múltiples procedimientos descritos en la bibliografía.

35 En la etapa b) se neutraliza la mezcla de reacción que contiene las di- y poliaminas subsiguientemente dado el caso con adición de agua y/o anilina. Preferiblemente se realiza la neutralización con sosa cáustica.

A continuación se separa en la etapa c) la mezcla de reacción neutralizada que contiene las di- y poliaminas en una fase orgánica que contiene di- y poliaminas y una fase acuosa. Esto puede promoverse con la adición de anilina y/o agua. Si se promueve la separación de fases mediante adición de anilina y/o agua entonces su adición se realiza preferiblemente ya con mezcla intensiva en la neutralización. A este respecto puede realizarse la mezcla en equipos de mezcla con mezcladores estáticos, en tanques agitados o cascadas de tanques agitados o bien en una combinación de equipos de mezcla y tanques agitados. La mezcla de reacción neutralizada y diluida con adición de anilina y/o agua se alimenta a continuación preferiblemente a un equipo que es adecuado debido a su configuración y/o diseño especialmente para la separación en una fase orgánica que contiene MDA y una fase acuosa. Para el uso se tiene en cuenta preferiblemente recipientes de separación con paquetes de platos que promueven la coalescencia de las dos fases.

45 Dado el caso puede seguir un lavado de la fase orgánica con agua y nueva separación de la fase de agua para la separación de contenidos residuales de sal (documento DE-A-2549890).

50 En la etapa d) se separa por destilación agua y anilina de la fase orgánica obtenida en la etapa c) que contiene di- y poliaminas. La fase orgánica obtenida en la etapa c) presenta preferiblemente una composición, referida al peso de la mezcla, de 5 a 15% en peso de agua, y según cada relación de uso de anilina y formaldehído, de 5 a 90% en peso, preferiblemente de 50 a 90% en peso de di- y poliaminas. Tras la salida de la separación de fases en la etapa c) la fase orgánica que contiene di- y poliaminas presenta normalmente una temperatura de 80 a 150° C.

A este respecto es esencial para el procedimiento de acuerdo con la invención que

d1) la destilación en la etapa d) comprenda al menos una etapa de concentración preliminar y al menos una etapa

de destilación subsiguiente, y

d2) en la etapa de concentración preliminar de la fase orgánica que contiene di- y poliaminas se separan parcialmente mediante evaporación súbita anilina y agua, y

5 d3) en la etapa de destilación subsiguiente se separan la anilina y agua aún contenidas, obteniéndose di- y poliaminas que contienen menos de 1000 ppm de agua y menos de 200 ppm de anilina, referido al peso de di- y poliaminas. Se obtienen preferiblemente en la etapa de destilación subsiguiente en la etapa d3) incluso di- y poliaminas con contenidos de agua menores de 500 ppm, con especial preferencia menores de 300 ppm, referido al peso de di- y poliaminas. Adicionalmente se prefieren en la etapa de destilación subsiguiente en la etapa d3) incluso di- y poliaminas con contenidos en anilina menores de 50 ppm, con especial preferencia menores de 20
10 ppm, referido al peso de di- y poliaminas. A este respecto es ventajoso reducir los contenidos de agua y anilina en las di- y poliaminas tanto como sea posible.

15 En la etapa e) se enfrían a continuación las di- y poliaminas que contiene menos de 1000 ppm de agua y menos de 200 ppm de anilina. Esto se realiza preferiblemente mediante intercambio de calor con la fase orgánica que contiene di- y poliaminas antes o durante su destilación en la etapa d), preferiblemente antes o durante su evaporación súbita antes o durante la etapa d2). El enfriamiento se puede realizar no obstante también mediante un refrigerante.

La destilación en la etapa d) del procedimiento de acuerdo con la invención se aclara detalladamente a continuación en función de las figuras: estas muestran

Figura 1 un diagrama de flujo del procedimiento de una destilación de una etapa, y

Figura 2a un diagrama de flujo del procedimiento de una destilación de una etapa con aporte de vapor de agua, y

20 Figura 2b un diagrama de flujo del procedimiento de una destilación de una etapa con aporte de vapor de agua, en el que están dispuestas etapas de separación entre el evaporador y la alimentación de vapor de agua, y

Figura 3 un diagrama de flujo del procedimiento de una destilación de dos etapas que comprende una evaporación súbita con aporte de energía externa adicional, y

25 Figura 4 un diagrama de flujo del procedimiento de una destilación de dos etapas que comprende una evaporación súbita con aporte de calor de escape de la destilación, y

Figura 5 un diagrama de flujo del procedimiento de una destilación de tres etapas que comprende una evaporación súbita con aporte de energía externa adicional y con aporte de calor de escape de la destilación

Figura 6 un diagrama de flujo del procedimiento de una destilación de tres etapas que comprende una evaporación súbita con aporte de calor de escape de la destilación y con aporte de energía externa adicional.

30 La figura 1 muestra un diagrama de flujo del procedimiento de una destilación de una etapa, en la que no se puede llevar a cabo la etapa d) del procedimiento de acuerdo con la invención. En este se alimenta la corriente 4 de la fase orgánica obtenida en la etapa c) que contiene di- y poliaminas a la cabeza de una columna de destilación 1 con evaporador de caldera 2 y condensador 3. La columna de destilación 1 se hace operar con una presión de cabezas de 0,2 kPa a 10 kPa (2 a 100 mbar), preferiblemente de 0,5 kPa a 5 kPa (5 a 50 mbar) y a una temperatura de caldera de 200 a 300° C, preferiblemente de 220 a 270° C y una temperatura del vapor de 20 a 200° C, preferiblemente de 50 a 150° C. La columna presenta preferiblemente de 2 a 20, preferiblemente de 3 a 10 etapas de separación teóricas que están configuradas mediante diseños conocidos del estado de la técnica como elementos de separación o cuerpos de relleno, preferiblemente mediante empaquetamientos ordenados. Como evaporador de caldera 2 se pueden usar equipos de transferencia de calor discretos como, por ejemplo, evaporador de circulación forzada, evaporadores moleculares por gravedad o de haz de tubos. Estos se operan con vapor caliente u otros transmisores de calor, que corresponden a la temperatura de caldera que se tiene que alcanzar. De la caldera o del evaporador 2 se obtiene la corriente de producto 5 (di- y poliaminas) y a continuación de forma ventajosa se enfría hasta una temperatura de 80 a 180° C, preferiblemente de 90 a 150° C, con especial preferencia de 100 a 120° C. La mezcla de agua-anilina 6 separada se condensa en el condensador de cabeza 3. Como condensador de cabeza se pueden usar según cada temperatura de condensación, condensadores conocidos como condensadores de aire, intercambiadores de calor enfriados con agua o enfriados con soles, dado el caso también varios en serie. La temperatura de condensación requerida viene dada a este respecto por la presión seleccionada. Del condensador 3 se devuelve el condensado 7 al proceso. Se eliminan los gases residuales 8, por ejemplo, mediante un sistema de vacío como gas de escape.

50 La ventaja de este sistema es su sencillez. Sin embargo, es desventajoso la temperatura de caldera elevada que puede provocar la descomposición de la poliamina, y/o la baja presión requerida que tiene como consecuencia las grandes columnas y medios de condensación costosos. Es además desventajoso el gran consumo de calor con alto nivel de temperatura.

En una forma de realización alternativa de la destilación de una etapa en la que no se puede llevar a cabo la etapa d) del procedimiento de acuerdo con la invención se opera la destilación con aporte de vapor de agua. Esta forma de realización se muestra en las figuras 2a y 2b. En las figuras 2a y 2b se incorpora la corriente 14 o 24 de la fase orgánica que se obtiene en la etapa c) que contienen di- y poliaminas a la cabeza de una columna de destilación 11, 21, alimentándose en la caldera vapor de agua (destilación por arrastre de vapor). La columna de destilación se hace operar a una presión absoluta de 2 a 100 kPa (de 20 a 1000 mbar), preferiblemente de 5 a 20 kPa (de 50 a 200 mbar), a una temperatura de colas de 120 a 300° C, preferiblemente de 180 a 260° C y una temperatura del vapor de 60 a 200° C, preferiblemente de 80 a 150° C. La columna 11, 21 presenta preferiblemente de 2 a 20, preferiblemente de 3 a 10 etapas de separación teóricas, que se configuran según diseños conocidos del estado de la técnica como elementos de separación o cuerpos de relleno, preferiblemente mediante empaquetamientos ordenados. En la caldera de la columna 11, 21 se alimenta vapor de agua como corriente 19, 29 con una temperatura normalmente de 80 a 350° C, preferiblemente de 100 a 250° C. En una realización preferida la columna 11 posee un evaporador de colas 12 adicional. En este caso se necesita una cantidad de 10 a 200 kg de vapor de hidrógeno / t de di- y poliaminas, preferiblemente de 20 a 100 kg/t. Como evaporador de caldera 12 se pueden usar equipos de transmisión de calor discrecionales como, por ejemplo, evaporador de circulación forzada, evaporador moleculares por gravedad o de haz de tubos. Estos se hacen funcionar con vapor caliente y otros transmisores de calor en correspondencia con la temperatura de colas que se tiene que alcanzar.

La columna se puede operar también sin evaporador de caldera 12 adicional, sin embargo se requiere entonces una cantidad de vapor de agua de 1 a 10 t de vapor de agua / t de producto de di- y poliaminas con una temperatura de 280 a 350° C.

El producto de caldera (di- y poliaminas) se retira en la caldera de la columna como corriente 15, 25 y de forma ventajosa se enfría a una temperatura de 80 a 180° C, preferiblemente de 90 a 150° C, con especial preferencia de 100 a 120° C. La mezcla de agua-anilina separada 16, 26 se condensa en el condensador de cabezas 13, 23. Como condensador de cabezas se pueden usar también condensadores habituales que deben condensar evidentemente además del agua y anilina de la solución bruta el vapor de agua 19, 29 que se añade. Como condensadores de cabezas se pueden usar igualmente condensadores conocidos como condensadores de aire, intercambiadores de calor enfriados con agua o enfriados con soles, dado el caso también varios en serie. La temperatura de condensación requerida viene dada de nuevo por la presión seleccionada. Desde el condensador 13, 23 se devuelve el condensado 17, 27 al proceso, los gases residuales 18, 28 se eliminan preferiblemente por un sistema de vacío como gases de escape.

En una variante preferida de esta segunda forma de realización que se muestra en la figura 2b se disponen la alimentación de vapor 29 y el evaporador 22 en la columna 21, de modo que se encuentre entre ambos una porción de las etapas de separación 30 de la columna. El líquido se conduce por tanto sobre la parte superior de las componentes de la columna 31 con al menos 1 a 5 etapas de separación teóricas, luego se conduce por el evaporador 22, conduciéndose desde ahí vapores como líquido de nuevo a la columna 21. Este evaporador adicional puede instalarse, por ejemplo, como evaporador de circulación forzada, evaporador molecular por gravedad o de haz de tubos en la columna o estar conectado a la columna como evaporador externo mediante toma de líquido correspondiente desde la columna y conducciones de realimentación de vapores y líquido.

Tras la salida del evaporador se conduce el líquido a la parte inferior del montaje de columna 30, por cuya parte inferior se introduce la alimentación de vapor 29. Por tanto las etapas de separación 31 de la columna, que corresponden igualmente a 2 a 20, preferiblemente 3 a 10 lechos teóricos y con ello se consigue el diseño conocido del estado de la técnica, se distribuyen en dos tramos, en donde el tramo superior posee preferiblemente de 10 a 70% de todas las etapas de separación, pero al menos 1 etapa de separación.

La ventaja de las formas de realización aclaradas con ayuda de las figuras 2a y 2b respecto a la forma de realización mostrada en la figura 1 es la menor temperatura de caldera la posiblemente mayor presión que posibilita el uso de columnas más pequeñas y hace posible la condensación con aire o agua. Sin embargo es desventajosa la gran cantidad de condensado de vapor generado y el agua que se genera, el elevado consumo de calor con gran nivel de temperatura así como un mayor contenido de agua del producto de colas.

Para la reducción adicional del contenido de agua del producto de caldera se puede tratar este normalmente a continuación mediante calentamiento y dado el caso extracción con gas inerte.

El procedimiento de acuerdo con la invención presenta por tanto en la etapa d) una etapa de destilación en al menos dos pasos, presentando una etapa de concentración preliminar con evaporación súbita y una etapa de destilación subsiguiente, y en el que el contenido de energía de la corriente se usa para el calentamiento o enfriamiento, lo que es evidentemente especialmente ventajoso con grandes equipos y/o altos contenidos de anilina y agua de las soluciones brutas.

A este respecto se pueden preveer una, dos o varias etapas de concentración preliminar, dado el caso también como destilación en etapas con uso de vapor. Se ha evidenciado como especialmente ventajoso usar el contenido de calor del producto de colas que sale de la columna de destilación (di- y poliaminas que contienen menos de 1000 ppm de agua y

menos de 200 ppm de anilina) como fuente de energía para una etapa de concentración preliminar de este tipo, con lo que se enfría simultáneamente el producto de colas (di- y poliaminas que contienen menos de 1000 ppm de agua y menos de 200 ppm de anilina). Mediante la sintonización de estas etapas de concentración preliminar, sobre todo con uso de energía de orden inferior (calor residual con bajo nivel de temperatura), se pueden reducir esencialmente el uso de energía de nivel superior (calor a alto nivel de temperatura) para la obtención del producto de acuerdo con la invención. Finalmente las etapas de concentración preliminar contenidas en el procedimiento de acuerdo con la invención liberaban la columna de destilación considerablemente, de modo que no solo se requieren columnas esencialmente más pequeñas sino las columnas disponibles pueden alcanzar esencialmente mayor capacidad en relación a las di- y poliaminas.

En la figura 3 se representa un diagrama de flujo del procedimiento de una destilación de dos etapas de la fase orgánica obtenida en la etapa c) que contiene di- y poliaminas, que comprende una concentración preliminar (evaporación súbita) con aporte de energía externa adicional, en la que se puede llevar a cabo la etapa d) del procedimiento de acuerdo con la invención. A este respecto se muestra en la figura 3 una columna de destilación 31 que está configurada preferiblemente como una columna de destilación representada en las figuras 1, 2a o 2b que comprende un evaporador y un condensador. La concentración preliminar por evaporación súbita se lleva a cabo en el equipo 32. La concentración preliminar por evaporación súbita se realiza a este respecto con uso del contenido de calor de la fase orgánica que contiene di- y poliaminas. En consecuencia la evaporación de la corriente de vapor 37 se realiza con enfriamiento simultáneo de la corriente 34 de la fase orgánica que contiene las di- y poliaminas. Sin embargo se prefiere llevar a cabo la concentración preliminar con aporte de energía externa adicional.

La etapa de concentración preliminar consiste normalmente en intercambiador de calor y separador de vapor-líquido, pudiendo realizarse la separación de vapor-líquido también en cabezas de la columna de destilación subsiguiente. En la etapa de concentración preliminar se evapora preferiblemente de 40 a 99,9% en peso, preferiblemente de 85 a 99% en peso de la porción de agua y de 2 a 90% en peso, preferiblemente de 10 a 80% en peso de la porción de anilina de la corriente 34 de la fase orgánica que contiene di- y poliaminas. Esta se puede operar con aporte de calor residual como, por ejemplo, agua caliente, por ejemplo, de 80 a 110° C o, preferiblemente con vapor caliente de 1,1 a 20, preferiblemente de 120 a 600 kPa (1,2 a 6 bar) de presión y a una temperatura de 40 a 200° C, preferiblemente de 80 a 140° C así como una presión de 2 a 200 kPa (20 a 2000 mbar), preferiblemente de 5 a 20 kPa (50 a 200 mbar). La corriente de alimentación 34 (fase orgánica que contiene di- y poliaminas) se alimenta al equipo 32 para la evaporación súbita que se calienta adicionalmente con el transmisor de calor (medio de calentamiento para aporte de energía externa adicional) 39.

La corriente concentrada preliminarmente 35 de la fase orgánica que contiene di- y poliaminas con una porción de agua restante de 0,01 a 9% en peso, preferiblemente de 0,1 a 2% en peso y porción de anilina de 0,5 a 90% en peso, preferiblemente de 1 a 35% en peso, respectivamente referido al peso de la fase orgánica concentrada preliminarmente que contiene di- y poliaminas, se alimenta a continuación de la columna de destilación 31 y se separa ahí en el producto de colas (corriente 36 de di- y poliaminas que contiene menos de 1000 ppm de agua y menos de 200 ppm de anilina) y la corriente de vapor 38. Las etapas 31 y 32 se pueden llevar a cabo con distinta o igual presión. Las corrientes de vapor 37 y 38 se pueden separar o, sobre todo a igual presión, también se procesan conjuntamente, normalmente por condensación.

En la figura 4 se representa un diagrama de flujo de procedimiento de una destilación de dos etapas de la fase orgánica que se obtiene en la etapa c) que contiene di- y poliaminas, que comprende una concentración preliminar (evaporación súbita) con aporte de calor de la destilación, en la que se puede llevar a cabo la etapa d) del procedimiento de acuerdo con la invención. Como fuente de energía para el calentamiento de la evaporación súbita se usa el contenido de calor de la corriente de producto producida (corriente de di- y poliaminas que contiene menos de 1000 ppm de agua y menos de 200 ppm de anilina) y esta se enfría a este respecto simultáneamente. A este respecto se muestra en la figura 4 una columna de destilación 41 que está configurada preferiblemente como una de las columnas de destilación representadas en las figuras 1, 2a o 2b que contiene un evaporador y un condensador.

La concentración preliminar mediante evaporación súbita se lleva a cabo en el equipo 42 y contiene preferiblemente un intercambiador de calor y un separador de vapor-líquido. En la concentración preliminar se evapora preferiblemente de 50 a 99,5% en peso, con especial preferencia de 70 a 98,5% en peso de la porción de agua y preferiblemente de 2 a 90% en peso, con especial preferencia de 5 a 70% en peso de la porción de anilina de la corriente 44 de la fase orgánica obtenida en la etapa c) que contiene di- y poliaminas. La concentración preliminar se lleva a cabo según el producto preferiblemente a una temperatura de 50 a 180° C, preferiblemente de 60 a 120° C así como a una presión absoluta de 2 a 200 kPa (20 a 2000 mbar), preferiblemente de 5 a 20 kPa (50 a 200 mbar). La corriente 45 concentrada preliminarmente de la fase orgánica que contiene di- y poliaminas con una porción de agua remanente preferiblemente de 0,03 a 7% en peso, con especial preferencia de 0,1 a 3% en peso y proporción de anilina preferiblemente de 3 a 90% en peso, con especial preferencia de 5 a 38% en peso, referido respectivamente al peso de la corriente 45, se aporta a continuación de la columna de destilación 41 y se separa en el producto de colas (corriente 49 de di- y poliaminas que contienen menos de 1000 ppm de agua y menos de 200 ppm de anilina) y la corriente de vapor 48.

El producto de caldera 49 caliente se alimenta con una temperatura de producto preferiblemente de 120 a 300° C, con especial preferencia de 180 a 260° C como medio térmico al intercambiador de calor del equipo 42 de la etapa de concentración preliminar, con lo que se enfría en 20 a 200° C, preferiblemente de 60 a 160° C y luego se alimenta como producto de caldera 46 enfriado con una temperatura preferiblemente de 80 a 180° C, con especial preferencia de 90 a 150° C, con muy especial preferencia de 100 a 120° C. Las etapas 41 y 42 se pueden llevar a cabo con distinta o igual presión. Las corrientes de vapor 47 y 48 se pueden separar o sobre todo se pueden procesar a igual presión, también conjuntamente, normalmente mediante condensación.

En la figura 5 está comprendido un diagrama de flujo del procedimiento de una destilación en tres etapas que comprende una evaporación súbita en dos etapas con alimentación de energía externa adicional y con aporte de calor residual de la destilación, en la que se lleva a cabo la etapa d) del procedimiento de acuerdo con la invención.

A este respecto la primera etapa de concentración 52 puede ser una evaporación súbita pura con uso exclusivo del contenido de calor de la corriente 54 de la fase orgánica obtenida en la etapa c) que contiene di- y poliaminas, pero se lleva a cabo como se muestra en la figura 5 preferiblemente con aporte de energía externa adicional. La energía externa puede ser, por ejemplo, vapor a baja presión u otras formas de energía de orden inferior como, por ejemplo, agua caliente. En la segunda etapa de concentración preliminar 53 se usa como fuente de energía para la evaporación súbita adicional de la corriente 55 obtenida de la primera etapa de concentración preliminar 52 la fase orgánica concentrada preliminarmente que contiene di- y poliaminas con el contenido de calor de la corriente de producto obtenida de la columna de destilación 51 (corriente 59 de di- y poliaminas que contiene menos de 1000 ppm de agua y menos de 200 ppm de anilina).

La etapa de destilación 51 representada en la figura 5 está configurada a este respecto preferiblemente como una de las columnas de destilación representadas en las figuras 1, 2a o 2b que contienen un evaporador y un condensador. La etapa de concentración preliminar 52 es por el contrario una etapa de concentración preliminar, que comprende normalmente un intercambiador de calor y un separador de vapor-líquido. En la etapa de concentración preliminar 52 se evapora preferiblemente de 40 a 99,9% en peso, preferiblemente de 85 a 99% en peso de la porción de agua y de 2 a 90% en peso, preferiblemente de 10 a 80% en peso de la porción de anilina, que está contenida en la corriente 54 de la fase orgánica obtenida en la etapa c) que contiene di- y poliaminas. La alimentación 54 de la fase orgánica que contiene di- y poliaminas se alimenta a la etapa de concentración preliminar 52, que se puede llevar a cabo con una corriente 61 de un medio térmico (preferiblemente calor residual como, por ejemplo, agua caliente por ejemplo de 80 a 110° C o vapor caliente de 110 a 2000 kPa (1,1 a 20 bar), preferiblemente de 120 a 600 kPa (1,2 a 6 bar) de presión, y en función del producto a una temperatura de 40 a 160° C, preferiblemente de 80 a 105° C así como una presión absoluta de 2 a 200 kPa (20 a 2000 mbar), preferiblemente de 5 a 20 kPa (50 a 200 mbar). La recogida de la corriente enfriada del medio térmico no se muestra en la figura 5.

La corriente 55 concentrada preliminarmente de la fase orgánica que contiene di- y poliaminas se alimenta con una porción de agua remanente preferiblemente de 0,01 a 9% en peso, con especial preferencia de 0,1 a 2% en peso y porción de anilina preferiblemente de 0,5 a 90% en peso, con especial preferencia de 5 a 35% en peso, referido respectivamente al peso de la corriente 55, a la segunda etapa de concentración preliminar 53, que contiene normalmente un intercambiador de calor y un separador de vapor-líquido. Este se lleva a cabo según el producto a una temperatura preferiblemente de 100 a 200° C, con especial preferencia de 130 a 180° C así como a una presión absoluta preferiblemente de 2 a 200 kPa (20 a 2000 mbar), con especial preferencia de 5 a 20 kPa (50 a 200 mbar). La corriente 60 concentrada preliminarmente así obtenida de la fase orgánica que contiene di- y poliaminas se alimenta ahora a la columna de destilación 51 con una porción de agua preferiblemente de 50 a 500 ppm y una porción de anilina preferiblemente de 1 a 20% en peso, con especial preferencia de 3 a 12% en peso, referido respectivamente al peso de la corriente 60, y ahí se separa en el producto de caldera (corriente 59 de di- y poliaminas que contienen menos de 1000 ppm de agua y menos de 200 ppm de anilina) y la corriente de vapor 58. La corriente 59 caliente del producto de caldera se alimenta con una temperatura dependiente del producto preferiblemente de 120 a 300° C, con especial preferencia de 180 a 260° C como agente térmico al intercambiador de calor de la segunda etapa de concentración 53, con lo que se enfría en 20 a 180° C y luego se alimenta como producto de colas 56 enfriado (di- y poliaminas) con una temperatura preferiblemente de 80 a 180° C, con especial preferencia de 90 a 150° C, con muy especial preferencia de 100 a 120° C. Las etapas 51, 52 y 53 se pueden llevar a cabo a distinta o igual presión. Las corrientes de vapor 82, 57 y 58 se pueden separar o sobre todo procesar juntas a igual presión, normalmente mediante condensación.

En la figura 6 se representa un diagrama de flujo del procedimiento de una destilación de tres etapas que comprende una evaporación súbita con aporte de calor residual de la destilación y con aporte de energía externa adicional, en la que se puede llevar a cabo la etapa d) del procedimiento de acuerdo con la invención.

A este respecto la primera etapa de concentración preliminar 62 es una evaporación súbita pura, que se lleva a cabo con uso del contenido de calor del producto de caldera obtenido en la destilación de la columna de destilación 73 (corriente 69 de las di- y poliaminas que contienen menos de 1000 pm de agua y menos de 200 ppm de anilina) mediante intercambio de calor. En la segunda etapa de concentración preliminar 63 se usa como fuente de energía para la evaporación súbita

adicional energía externa. La energía externa puede ser, por ejemplo, vapor de baja presión u otras formas de energía preferiblemente de orden inferior como, por ejemplo, agua caliente.

5 La etapa de destilación 73 representada en la figura 6 se prefiere a este respecto como una de las columnas de destilación representadas en las figuras 1, 2a o 2b que comprenden un evaporador y un condensador. La etapa de concentración preliminar 62 es por el contrario una etapa de concentración preliminar, que comprende normalmente un intercambiador de calor y un separador de vapor-líquido. En la etapa de concentración preliminar 62 se evapora preferiblemente de 60 a 99% en peso de la porción de agua y hasta el 80% en peso de la porción de anilina que está contenida en la corriente 64 de la fase orgánica obtenida en la etapa c) que contiene di- y poliaminas.

10 Esta se lleva a cabo en función del producto a una temperatura preferiblemente de 40 a 180° C, con especial preferencia de 50 a 110° C así como a una presión absoluta preferiblemente de 2 a 200 kPa (20 a 2000 mbar), con especial preferencia de 5 a 20 kPa (50 a 200 mbar). La alimentación 64 de la fase orgánica que contiene di- y poliaminas se alimenta a la etapa de concentración preliminar 62, se concentra preliminarmente, y la corriente 65 obtenida de la fase orgánica concentrada preliminarmente que contiene di- y poliaminas a la segunda etapa de concentración preliminar 63 con una porción de agua preferiblemente de 0,5 a 9% en peso, con especial preferencia de 0,1 a 2% en peso y una
15 porción de anilina preferiblemente de 2 a 80%, con especial preferencia de 10 a 35% en peso, referido respectivamente al peso de la corriente 65. La segunda etapa de concentración preliminar 63 comprende normalmente igualmente un intercambiador de calor y un separador de vapor-líquido. Esta se lleva a cabo preferiblemente con una corriente 71 de un medio de calentamiento (preferiblemente calor residual como por ejemplo agua caliente, por ejemplo, de 80 a 110° C o vapor caliente de 1,1 a 20, preferiblemente de 120 a 600 kPa (1,2 a 6 bar) de presión) y en función del producto a una
20 temperatura preferiblemente de 100 a 200° C, con especial preferencia de 130 a 180° C, así como una presión absoluta preferiblemente de 2 a 200 kPa (20 a 2000 mbar), con especial preferencia de 5 a 20 kPa (50 a 200 mbar). La alimentación de la corriente enfriada del medio térmico no se muestra en la figura 6.

25 La corriente concentrada preliminarmente 70 de la fase orgánica que contiene di- y poliaminas de la segunda etapa de concentración preliminar 63 se alimenta a la columna de destilación 73 con una porción de agua preferiblemente inferior a 1% en peso, con especial preferencia de 100 a 800 ppm y una porción de anilina preferiblemente de 1 a 50% en peso, con especial preferencia de 4 a 20% en peso, referido respectivamente al peso de la corriente 70 y ahí se separa en el producto de caldera (corriente 69 de di- y poliaminas que contienen menos de 100 ppm de agua y menos de 200 ppm de anilina) y la corriente de vapor 68. La corriente de producto de caldera 69 caliente se alimenta con una temperatura preferiblemente de 120 a 300° C, con especial preferencia de 180 a 260° C como agente térmico al intercambiador de calor de la primera etapa de concentración preliminar 62, con lo que se enfría preferiblemente de 20 a 180° C y luego se alimenta como producto de caldera 66 enfriado con una temperatura preferiblemente de 80 a 180° C, con especial
30 preferencia de 90 a 150° C, con muy especial preferencia de 100 a 120° C. Las etapas 62, 63 y 73 se pueden llevar a cabo a distinta o igual presión. Las corrientes de vapor 72, 67 y 68 se pueden separar o, sobre todo a igual presión, también se pueden procesar conjuntamente, normalmente por condensación.

35 En las formas de realización descritas en las que se puede llevar a cabo la etapa d) del procedimiento de acuerdo con la invención, se obtiene con alto consumo de energía como producto de caldera la mezcla de di- y poliaminas del grupo del difenilmetano con contenidos en agua inferiores a 1000, preferiblemente inferiores a 500 y con especial preferencia inferiores a 300 ppm así como contenidos en anilina inferiores a 200, preferiblemente inferiores a 50, con especial preferencia inferiores a 20 ppm, referido al peso de la mezcla de di- y poliaminas.

40 En los siguientes ejemplos se aclara la invención adicionalmente:

Ejemplos:

Ejemplo 1

Preparación de la fase orgánica que contiene di- y poliaminas (etapas a) a c))

45 En un recipiente agitado se mezclan de forma intensiva 2600 g de anilina a 25° C con 1000 g de formalina (30% en peso de solución acuosa de formaldehído) con agitación, calentando la mezcla a 60° C. Se retira el agitador y se separa la fase acuosa que queda en la parte superior. A continuación se mezcla con nueva agitación y enfriamiento 680 g de ácido clorhídrico acuoso al 30% en peso, manteniéndose una temperatura de 45° C. Después de 15 minutos de agitación adicional a esta temperatura se reemplaza el enfriamiento mediante calentamiento y se calienta la mezcla en el transcurso de 120 minutos a 500 kPa (5 bar) de presión a 140° C uniformemente y después se mantiene durante 15 minutos a esta
50 temperatura.

A continuación se enfría la mezcla hasta 100° C, se descomprime hasta presión normal y se neutraliza con adición de 540 g de sosa cáustica acuosa al 50% en peso con agitación. Tras retirar el agitador se deja aposentar las fases y se succiona la fase de ácido clorhídrico inferior. Después se mezcla la fase orgánica a 100° C con 300 g de agua, se deja de nuevo separar las fases y se separa la fase acuosa que flota en la parte superior. Se obtiene 3005 g de la fase orgánica que

contiene di- y poliaminas de 100° C de la composición:

1160 g = 39% en peso de diaminodifenilmetano (MDA de dos núcleos, mezcla de isómeros de diamina)

600 g = 20% en peso de poliaminas (MDA de tres núcleos y superior)

935 g = 31% en peso de anilina

5 310 g = 10% en peso de agua

Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención)

Procesamiento de la fase orgánica que contiene di- y poliaminas (sin concentración)

Se usa un equipo según la figura 2b constituido por una columna 21 con diámetro de 80 mm, un lecho superior con un empaquetamiento de estructura Mellapak 250X de 1659 mm de altura (4 etapas de separación teóricas), un evaporador molecular por gravedad calentado con 3000 kPa (30 bar) de vapor que se encuentra en la parte inferior y un lecho inferior con un empaquetamiento de estructura Mellapak 250X de 1659 mm de altura (4 etapas de separación teóricas). La columna se opera a 6 kPa (60 mbar). La fase orgánica obtenida en el ejemplo 1 que contiene di- y poliaminas se añade con 400 g/min a la columna y se calienta en el evaporador hasta 220° C, separándose por destilación agua y anilina. Bajo el lecho inferior se alimentan 12 g/min de vapor de agua con una temperatura de 230° C. Los vapores se condensan en un condensador enfriado con agua. El producto de caldera que abandona la columna a 205° C se enfría mediante enfriamiento con agua a 100° C y presenta un contenido en agua de 285 ppm así como un contenido en anilina de 12 ppm. El consumo de vapor caliente con 3000 kPa (30 bar) de presión es de 490 g/kg de producto (di- y poliaminas).

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)

Procesamiento de la fase orgánica que contiene di- y poliaminas (con concentración preliminar)

Se usa un equipo según la figura 5 que comprende una primera etapa de concentración preliminar 52, que contiene un intercambiador de calor que se calienta con 150 kPa (1,5 bar) de vapor (calor residual por ejemplo de la descompresión de condensado de vapor a 3000 kPa (30 bar)), y un separador de gas-líquido, además de una segunda etapa de concentración preliminar 53, que comprende un intercambiador de calor que se calienta con la salida de producto caliente de la columna de destilación 51, y comprende un separador gas-líquido, y finalmente contienen la columna de destilación 51 con diámetro 80 mm, un lecho superior con un empaquetamiento de estructura Mellapak 250X de 1659 mm de altura (4 etapas de separación teóricas), un evaporador molecular por gravedad que se calienta con 3000 kPa (30 bar) de vapor que se encuentra en la parte inferior y un lecho inferior con un empaquetamiento de estructura Mellapak 250X de 1659 mm de altura (4 etapas de separación teóricas). La primera etapa de concentración preliminar 52 se lleva a cabo a 8000 kPa (8 bar) de presión absoluta, la segunda etapa de concentración preliminar 53 a 7 kPa (70 mbar) de presión absoluta y la columna de destilación 51 a 6 kPa (60 mbar) de presión absoluta. A la fase orgánica obtenida en el ejemplo 1 que contiene di- y poliaminas se adiciona 1600 g/min en la primera etapa de concentración preliminar 52, en la que se ajusta una temperatura de 97° C. Del separador de la caldera de esta etapa fluyen luego a la segunda etapa de concentración preliminar 53, en la que se ajusta una temperatura de 141° C. Del separador de la caldera de esta etapa se añaden a la columna de destilación 51 y se calienta en el evaporador a 220° C, destilándose el agua y anilina que queden. Bajo el tramo inferior se alimenta 47 g/min de vapor de agua con una temperatura de 120° C. Los vapores de las tres etapas se condensan separados en condensadores enfriados con agua. A este respecto el condensado contiene, referido a la porción de anilina 0,13% en peso de MDA. El producto de caldera que abandona la columna a 210° C se enfría mediante el intercambiador de calor de la segunda etapa de concentración 53 a 118° C y presenta un contenido en agua de 285 ppm así como un contenido en anilina de 12 ppm. El consumo de vapor caliente con 3000 kPa (30 bar) de presión es de 120 g/kg de producto (di- y poliaminas), el consumo de vapor caliente es de 150 kPa (1,5 bar) de presión (calor) y 230 g/kg de producto (di- y poliaminas).

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la preparación de di- y poliaminas del grupo del difenilmetano, en el que
- a) se hace reaccionar anilina y formaldehído en presencia de un catalizador ácido dando una mezcla de reacción que contiene di- y poliaminas, y
- 5 b) se neutraliza la mezcla de reacción que contiene di- y poliaminas, y
- c) se separa la mezcla de reacción neutralizada que contiene di- y poliaminas en una fase orgánica que contiene di- y poliaminas y una fase acuosa, y
 - d) se separan de la fase orgánica que contiene di- y poliaminas por destilación agua y anilina.
- caracterizado porque
- 10 d1) la destilación en la etapa d) comprende al menos una etapa de concentración preliminar y al menos una etapa de destilación subsiguiente, y
- d2) se separan parcialmente en la etapa de concentración preliminar de la fase orgánica que contiene di- y poliaminas mediante evaporación súbita anilina y agua, y
 - d3) se separan en la etapa de destilación subsiguiente la anilina y agua aún contenidas, obteniéndose di- y poliaminas que contienen menos de 1000 ppm de agua y menos de 200 ppm de anilina, referido al peso de las di- y poliaminas, y
- 15 e) se enfrían a continuación las di- y poliaminas que contienen menos de 1000 ppm de agua y menos de 200 ppm de anilina.
- 20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el enfriamiento de las di- y poliaminas que contienen menos de 1000 ppm de agua y menos de 200 ppm de anilina en la etapa e) se realiza mediante intercambio de calor con la fase orgánica que contiene di- y poliaminas antes o durante su destilación en la etapa d).
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la concentración preliminar de la fase orgánica que contiene di- y poliaminas en la etapa d2) se realiza mediante evaporación súbita en al menos dos etapas y con aporte de calor, que se intercambia mediante intercambio de calor de la fase orgánica que contiene di- y poliaminas con la corriente de di- y poliaminas que contienen menos de 1000 ppm de agua y menos de 200 ppm de anilina.
- 25 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la mezcla de anilina y agua obtenida en la etapa d3) como destilado contiene menos de 0,5% en peso de di- y poliaminas, referido al peso de la anilina.
- 5.- Procedimiento para la producción de di- y poliisocianatos del grupo del difenilmetano, en el que se preparan di- y poliaminas según el procedimiento de la reivindicación 1 y a continuación se hacen reaccionar con fosgeno dando los di- y poliisocianatos correspondientes.
- 30



