

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 628**

51 Int. Cl.:  
**C07C 263/10** (2006.01)  
**C07C 265/00** (2006.01)  
**C07C 265/14** (2006.01)  
**B01J 19/26** (2006.01)  
**B01J 19/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09015171 .3**  
96 Fecha de presentación: **08.12.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2199277**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE ISOCIANATOS EN FASE GASEOSA.**

30 Prioridad:  
**18.12.2008 DE 102008063728**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.02.2012**

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

72 Inventor/es:  
**Bruns, Rainer;**  
**Pohl, Fritz;**  
**Steffens, Friedhelm y**  
**Michele, Volker**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 373 628 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 producción de isocianatos en fase gaseosa

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de isocianatos primarios mediante reacción de las correspondientes aminas primarias con fosgeno en fase gaseosa.

5 Los isocianatos se producen en grandes cantidades y sirven principalmente como sustancias de partida para la fabricación de poliuretanos. Su producción se realiza en la mayoría de los casos mediante reacción de las aminas correspondientes con fosgeno. Una posibilidad de producción de isocianatos es la reacción de aminas con el fosgeno en fase gaseosa. Se conocen del estado de la técnica distintos procedimientos para la producción de isocianatos mediante reacción de aminas con fosgeno en fase gaseosa.

10 El documento GB-A-1 165 831 describe un procedimiento para la producción de isocianatos en fase gaseosa, en el que la reacción de la amina en forma de vapor con el fosgeno se lleva a cabo a temperaturas entre 150° C y 300° C en un reactor tubular equipado con un agitador mecánico y acondicionado térmicamente con una camisa calefactora. El reactor que se da a conocer en el documento GB 1 165 831 es similar a un evaporador de capa fina, cuyo agitador mezcla los gases que entran en la cámara de reacción y presentes en la cámara de reacción y  
15 simultáneamente cubre las paredes que están rodeadas por la camisa calefactora del reactor tubular para impedir una formación de material polimérico en la pared tubular, ya que una formación de este tipo dificultaría la transmisión de calor. Según las indicaciones del documento GB 1 165 831 se consigue la mezcla de las corrientes de producto de partida que entran en la cámara de reacción exclusivamente mediante el agitador que opera a aproximadamente a 1000 revoluciones por minuto, cuyo accionamiento externo se consigue con un árbol que atraviesa la pared del reactor. Es desventajoso en el procedimiento citado por una parte el uso de un agitador de movimiento rápido y su dispositivo de accionamiento externo mediante un árbol que atraviesa la pared del reactor, ya que con uso de fosgeno una agitación de este tipo requiere un gasto muy elevado para la obturación necesaria por seguridad industrial del reactor. Además es desventajoso que la mezcla de los gases se consiga solo con el agitador, lo que a pesar del número de revoluciones elevado conduce a prolongados tiempos de mezcla y como consecuencia de ello  
20 a una amplia distribución de tiempos de contacto de los reactantes, que según las indicaciones del documento EP-A-570 799 conduce de nuevo a formación indeseada de sólidos.

El documento EP-A-289 840 describe la producción de diisocianatos (ciclo)alifáticos mediante fosgenación en fase gas, dando a conocer el documento EP-A-289 840 la reacción de aminas con el fosgeno en una cámara cilíndrica sin partes móviles en una corriente turbulenta a temperaturas entre 200° C y 600° C así como tiempos de reacción  
30 en el orden de magnitud de  $10^{-4}$  segundos. Con la renuncia a partes móviles con las que estén equipados dispositivos de accionamiento que atraviesen la pared del reactor, se reduce por una parte el riesgo de una salida de fosgeno. Según las indicaciones del documento EP-A-289 840 se incorporan las corrientes de gas en un extremo del reactor tubular por una boquilla y una ranura anular entre boquilla y tubo de mezcla en el reactor y se mezcla de este modo. Por tanto este documento da a conocer por una parte un perfeccionamiento de la técnica de mezcla, realizándose la mezcla de gases de forma ventajosa mediante un elemento de mezcla estático, a saber, boquilla y ranura anular, en lugar del agitador dado a conocer en el documento GB 1 165 831. Según las indicaciones del documento EP-A-289 840 es esencial para la viabilidad del procedimiento dado a conocer en el documento EP-A-289 840, que las dimensiones del reactor tubular y las velocidades de corriente en la cámara de reacción se determinen de modo que impere en la cámara de reacción una corriente turbulenta que se caracterice según las  
40 indicaciones del documento EP-A-289 840 por un número de Reynolds de al menos 2500, preferiblemente al menos 4700. Según las indicaciones del documento EP-A-289 840 esta turbulencia se asegura en general si los reactantes en forma de gas discurren por la cámara de reacción con una velocidad de reacción de más de 90 m/s. Mediante la corriente turbulenta en la cámara cilíndrica (tubo) se consigue, si se prescinde de componentes fluidificados en las proximidades de la pared, una distribución uniforme de la corriente relativamente buena en el tubo y con ello una distribución del tiempo de residencia relativamente estrecha, que como se describe en el documento EP-A-570 799, conducen a una reducción de la formación de sólidos. Es desventajoso en el procedimiento dado a conocer en el documento EP-A-289 840 que debido a las velocidades de corriente necesariamente elevadas para la consecución de tiempos de residencia necesarios para la reacción completa de las aminas, especialmente con uso de aminas aromáticas, sea posible sólo en reactores de mezcla y tubulares muy grandes.

50 El documento EP-A-570 799 se refiere a un procedimiento para la producción de diisocianatos aromáticos, caracterizado porque la reacción de la diamina correspondiente se lleva a cabo con el fosgeno en un reactor tubular por encima de la temperatura de ebullición de la diamina dentro de un tiempo de contacto medio de los reactantes de 0,5 a 5 segundos. Como se describe en el documento, tanto tiempos de residencia demasiado prolongados como también demasiado cortos conducen a una formación de sólido no deseada. Se da a conocer por tanto un procedimiento en el que la desviación media del tiempo de contacto medio es menor del 6%.

El cumplimiento de esta distribución de tiempo de contacto se consigue por un lado llevando a cabo la reacción en un flujo tubular, que se caracteriza por un número de Reynolds superior a 4.000 o un número de Bodenstein superior a 100. Según las indicaciones del documento EP-A-570 799 se consigue un flujo de pistón que se aproxima a un 90% y todas las partes en volumen de la corriente presentan los mismos tiempos de flujo, de modo que mediante los

tiempos de residencia aproximadamente iguales de todas las partes de volumen se consigue un pequeño ensanchamiento de la distribución del tiempo de contacto entre los reactantes.

5 Según las indicaciones del documento EP-A-570 799 se determina por una parte una desviación del tiempo de contacto medio en la realización práctica del procedimiento también esencialmente con el tiempo necesario para la mezcla del reactante. El documento EP-A-570 799 expone que en tanto los reactantes no se mezclen homogéneamente están aún presentes en la cámara de reacción volúmenes de gas que aún no entran en contacto con los reactantes y por tanto se obtienen en función de la entremezcla con iguales tiempos de flujo de las partes de volumen distintos tiempos de contacto de los reactantes. Según las indicaciones del documento EP-A-570 799 debe realizarse por tanto la mezcla de los reactantes dentro de un periodo de tiempo de 0,1 a 0,3 s hasta un grado de segregación de  $10^{-3}$ , sirviendo el grado de segregación como medida para la integridad de la entremezcla (véase, por ejemplo, Chem.-Ing.-Techn. 44 (1972), página 1051 y siguientes; Appl.Sci.Res. (the Hague) A3 (1953), p.279). El documento EP-A-570 799 da a conocer que para la generación de tiempos de mezcla correspondientemente más cortos se pueden usar procedimientos en principio conocidos basados en equipos de mezcla con elementos de mezcla móviles o estáticos, preferiblemente elementos de mezcla estáticos, proporcionando según las indicaciones del documento EP-A-570 799 particularmente el uso del principio de mezclador de chorro (Chemie-Ing.-Techn. 44 (1972) página 1055, párrafo 10) tiempos de mezcla suficientemente cortos.

20 En el principio del mezclador de chorro (Chemie-Ing.-Techn. 44 (1972) página 1055, párrafo 10) se alimentan al reactor tubular dos corrientes de materiales de partida I y II, en donde la corriente de material de partida I se alimenta por una boquilla central y la corriente de material de partida II por una cámara anular entre boquilla central y pared del reactor tubular. La velocidad de corriente de la corriente de material de partida I es a este respecto elevada frente a la velocidad de corriente de la corriente de material de partida II. Después de un tiempo que depende del diámetro de la boquilla y de la diferencia de velocidades de corriente de los materiales de partida o después del recorrido correspondiente se consigue la mezcla completa de los materiales de partida.

25 En el principio del mezclador de chorro es desventajoso que con ampliación de los reactores que están configurados frecuentemente como reactores tubulares, también sea necesaria una ampliación de la boquilla de mezcla, que frecuentemente está configurada como boquilla de chorro liso. Con la ampliación del diámetro de la boquilla de chorro liso se reduce también la velocidad de la mezcla del chorro central mediante el mayor recorrido de difusión requerido, por tanto el tiempo de mezcla se prolonga en correspondencia. Además se eleva el riesgo de remezcla, lo que conduce en el caso de la reacción de aminas primarias con fosgeno en fase gaseosa, como se indica anteriormente, de nuevo a la generación de impurezas poliméricas y con ello a deposiciones sólidas en el reactor. Por tanto en la transmisión de la fosgenación en fase gas de aminas primarias en un procedimiento a gran escala no es posible una transmisión sencilla de la geometría en órdenes de magnitud de gran escala ya que el diámetro del tubo interior se debería aumentar de modo que ya no es posible una entremezcla de los materiales de partida debido a los grandes tramos que se establecen transversalmente a la dirección del flujo en los tiempos de mezcla cortos requeridos sin medidas adicionales.

35 La optimización del **uso de reactores tubulares** para la fosgenación en fase gas, como se dio a conocer fundamentalmente en el documento EP-A-570 799 con uso del principio de mezclador a chorro (Chemie-Ing.-Techn. 44 (1972) página 1055, párrafo 10), es objeto por tanto de múltiples solicitudes, que tienden a una mejora de la mezcla de las corrientes de materiales de partida con un perfeccionamiento del elemento de mezcla estático.

40 Según las indicaciones del documento EP-A-1 526 129 un **aumento de la turbulencia** de la corriente de material de partida en la boquilla central tiene una influencia positiva sobre la entremezcla de reactantes y con ello en toda la reacción en fase gas. Como consecuencia de la mejor entremezcla se reduce claramente la tendencia a la formación de productos secundarios y disminuyen claramente el tiempo de residencia requerido y con ello la longitud de construcción del reactor. El documento EP-A-1 526 129 da a conocer con un uso de una espiral como elemento de diseño que genera turbulencias en la boquilla central un acortamiento del tramo de mezcla en un 42% de la longitud original.

50 Según las indicaciones del documento EP-A-1 555 258 se pueden eliminar las desventajas que se dan en la fosgenación en fase gas de aminas primarias a partir de la ampliación de reactores y de la ampliación implícita de la boquilla de mezcla con la consecuencia de la prolongación de los tiempos de mezcla, si se pulveriza con mayor velocidad la corriente de material de partida por una ranura anular que se ubica concéntricamente en la corriente del otro material de partida. Según las indicaciones del documento EP-A-1 555 258 los recorridos de difusión para la mezcla llegan a ser pequeños y los tiempos de mezcla muy cortos. Según las indicaciones del documento EP-A-1 555 258 se puede llevar a cabo la reacción de las aminas primarias con fosgeno en fase gaseosa con mayor selectividad respecto al isocianato deseado y con ello se reducen claramente la generación de impurezas poliméricas y la formación de deposiciones. Como se da a conocer adicionalmente en el documento EP-A-1 555 258 – con velocidades comparables de los componentes en los puntos de mezcla – en el procedimiento de acuerdo con la invención se requieren cámaras de reacción claramente más cortas para la consecución de la temperatura máxima en el sistema de reacción que con el uso de boquillas de chorro fino convencionales. En consecuencia puede realizarse frente al estado de la técnica la reacción de las aminas primarias con fosgeno dando los isocianatos correspondientes en reactores claramente más cortos. Es desventajoso en el procedimiento dado a conocer que deba distribuirse tanto la corriente central muy uniformemente por la ranura anular concéntrica como

también la segunda corriente de material de partida muy uniformemente en la cámara anular exterior e interior, ya que en cualquier caso conduce a una realización de la reacción inestable en la cámara de reacción, según las indicaciones del documento EP-A-1 362 847 se pueden llegar a reconocer oscilaciones de temperatura y asimetrías en la distribución de temperatura en la cámara de reacción. La distribución muy uniforme requerida en ambas corrientes de material de partida es costosa en cuanto a construcción, además ya pequeñas cantidades de sólidos, cuya generación en la síntesis de isocianatos a escala industrial no se puede excluir completamente, pueden conducir a obstrucciones de la ranura anular y con ello rebajan la disponibilidad del equipo de isocianato.

Según las indicaciones del documento EP-A-1 449 826 se pueden superar por ampliación de los reactores y la ampliación que esto conlleva de la boquilla de mezcla las desventajas resultantes mediante la distribución de la corriente central sobre varias boquillas. El documento EP-A-1 449 826 da a conocer un procedimiento para la producción de diisocianatos mediante fosgenación de diaminas correspondientes, en el que las diaminas en forma de vapor, dado el caso diluidas con un gas inerte o con los vapores de un disolvente inerte, y fosgeno separado se calientan a temperaturas de 200° C a 600° C y se mezclan en un reactor tubular y se hacen reaccionar, caracterizado porque en el reactor tubular están dispuestos una cantidad de  $n \geq 2$  de boquillas orientadas en paralelo al eje del reactor tubular, en donde la corriente que contiene las diaminas se alimenta al reactor tubular por las  $n$  boquillas y se alimenta la corriente de fosgeno al reactor tubular por la cámara abierta que queda. Según las indicaciones del documento EP-A-1 449 826 se consigue con el procedimiento de acuerdo con la invención un acortamiento de los tiempos de mezcla frente a una boquilla simple (boquilla individual) con iguales superficies transversales. Mediante los tiempos de mezcla esencialmente más cortos se influye positivamente – como se cita anteriormente – por una parte en la distribución del tiempo de contacto de los reactantes. Por otro lado los tiempos de mezcla esencialmente más cortos con igual tiempo de contacto de los reactantes requieren tiempos de residencia claramente inferiores en la cámara de reacción y permiten el uso de cámaras de reacción claramente de menor longitud.

Con la traslación del procedimiento dado a conocer en el documento EP-A-1 449 826 a una dimensión a gran escala se pueden conseguir los tiempos de mezcla cortos requeridos según el estado de la técnica sólo con velocidades de entrada correspondientemente altas de los reactantes en la cámara de reacción, como se requiere según las indicaciones del documento WO2008/055898 también con uso de configuraciones de boquilla alternativas como elementos de mezcla. Es desventajoso a velocidades de entrada elevadas que las velocidades de corriente elevadas en la realización del tiempo de residencia necesario para la reacción completa de las aminas, especialmente con uso de aminas aromáticas, sólo sea posible en reactores de mezcla y tubulares muy grandes.

El documento EP-A-1 319 655 da a conocer un procedimiento de producción para poli(isocianatos) en fase gaseosa con mezcla optimizada de los reactantes diamina y fosgeno. Para este fin se da a conocer un procedimiento en el que las diaminas y fosgeno en forma de vapor fluyen por un elemento de mezcla estático con geometría exactamente especificada, en donde los dos materiales de partida en forma de gas fluyen en paralelo por un reactor de diámetro  $D$ , en donde un material de partida  $E1$  se aplica por una boquilla con el diámetro de abertura  $d$  central en una corriente del material de partida  $E2$ , siendo la velocidad del gas de  $E1$  elevada frente a la velocidad de gas de  $E2$ , y fluyendo la amina por la boquilla, mientras que el fosgeno se alimenta por la cámara anular en torno a la boquilla, y la relación del diámetro de boquilla más estrecho  $d$  a diámetro de reactor  $D$  se encuentra en el intervalo de 5% a 45%, se mezclan y a continuación se hacen reaccionar en una cámara de reacción sin partes móviles. La cámara de reacción no contiene según el documento EP-A-1 319 655 expresamente ninguna parte móvil, es decir, no se da a conocer una combinación de boquilla y elemento de mezcla móvil.

El documento EP-A-0 291 819 da a conocer un procedimiento para la producción de isocianatos mediante

a) mezcla y reacción de soluciones o suspensiones de aminas primarias o sus sales con solución de fosgeno, en donde las dos sustancias se introducen para desencadenar la reacción en continuo en una zona de mezcla, que presenta al menos un disco rotor, y se procesa de nuevo el preproducto que se genera,

b) reacción adicional de los productos primarios que se generan con calentamiento,

c) procesamiento de la solución de isocianato que se obtiene dando isocianatos brutos y/o puros correspondientes,

en donde en la realización de la etapa a) se alimenta la solución de fosgeno axialmente respecto al disco rotor y se atomiza la amina que se encuentra en solución o suspensión paralelamente pero a distancia de la corriente de la solución de fosgeno contra el disco rotor. No se da a conocer un procedimiento en fase gas en el documento EP-A-0 291 819.

Por tanto fue objetivo de la presente invención posibilitar un procedimiento para la producción de isocianatos mediante reacción de aminas primarias con fosgeno en fase gaseosa a gran escala, que con igual velocidad de entrada de los reactantes conllevara una entremezcla más rápida de los reactantes simultáneamente con menor riesgo de obturación de los equipos de mezcla.

Este objetivo se pudo conseguir de forma sorprendente haciendo reaccionar la amina primaria y el fosgeno en un reactor tubular por encima de la temperatura de ebullición de la amina en fase gaseosa, penetrando las corrientes de material de partida por una disposición de boquillas en la cámara de reacción, alimentándose una corriente de

- material de partida por  $n \geq 1$  boquillas orientadas en paralelo al eje de la cámara de reacción y la segunda corriente de material de partida por la cámara abierta que rodea las boquillas a la cámara de reacción y conteniendo la cámara de reacción al menos un elemento de mezcla móvil. De forma sorprendente se puede conseguir mediante la combinación del principio de mezclador de chorro con un elemento de mezcla móvil la ampliación de los reactores y la y la boquilla de mezcla / boquillas de mezcla a una gran escala también sin una elevación de la velocidad de entrada de los reactantes o el uso de configuraciones de boquillas proclives a la obstrucción con tiempos de mezcla suficientemente cortos de las corrientes de material de partida. La combinación ventajosa de un elemento de mezcla estático con uno móvil no era previsible para el especialista en la técnica, ya que según el estado de la técnica el uso de elementos de mezcla móviles se ha revelado como no ventajoso para reacciones en fase gas rápidas.
- 5
- 10 Por tanto es objeto de la invención un procedimiento para la producción de isocianatos primarios mediante reacción de las aminas primarias correspondientes con fosgeno, caracterizado porque se hacen reaccionar las aminas primarias por encima de la temperatura de ebullición de las aminas con fosgeno en un reactor tubular que contiene una cámara de reacción, en el que
- 15 a) al menos una corriente de material de partida P que contiene fosgeno y al menos una corriente de material de partida que contiene aminas se alimentan a la cámara de reacción por una disposición de boquillas, comprendiendo la disposición de boquillas un número de  $n \geq 1$  de boquillas orientadas en paralelo respecto al eje de rotación del reactor tubular y una cámara abierta que rodea las boquillas, y
- b) una de las corrientes de materiales de partida A o P se alimenta por las boquillas y la otra corriente de material de partida por la cámara abierta que rodea las boquillas a la cámara de reacción, y
- 20 c) la cámara de reacción contiene al menos un órgano de mezcla móvil.

De forma sorprendente el reactor tubular contiene una cámara de reacción en esencia rotacionalmente simétrica respecto a la dirección de la corriente. "Rotacionalmente simétrica" significa a este respecto en concordancia con el estado de la técnica, véase por ejemplo, el documento WO 2007/028 715 A1, página 3, línea 28 y siguientes, que un cuerpo o cámara, aquí la cámara de reacción, presenta con giro en torno al eje de rotación una simetría de rotación. A este respecto puede tratarse, por ejemplo, de un eje de giro doble (C2), de un eje de giro triple (C3) o cuádruple (C4) o preferiblemente de una simetría de giro completa (C $\infty$ ). De este modo, por ejemplo, una superficie delimitada por una elipse posee un eje de giro doble. Como ejemplo adicional una superficie delimitada por un círculo posee una simetría de giro completa.

25

Se trata con especial preferencia a este respecto de un reactor tubular con una superficie transversal al flujo que se ensancha, se mantiene constante y/o se reduce en la dirección de la corriente, dado el caso también solo en determinadas zonas.

30

No se prefiere pero básicamente también son posibles cámaras de reacción que presenten secciones transversales a la corriente constituidas ovalmente o por polígonos planos cerrados discrecionales.

Por boquillas orientadas en paralelo respecto al eje del reactor tubular en el sentido de esta invención se debe entender que la desviación del ángulo entre la orientación de la mitad del eje de las respectivas boquillas y la orientación de la mitad del eje del reactor es menor de 5 grados, preferiblemente menor de 3,5 grados.

35

En una forma de realización preferida de la presente invención las n boquillas orientadas en paralelo respecto al eje del reactor tubular presentan, en tanto n sea un número entero positivo mayor de 1, preferiblemente el mismo diámetro, de forma particularmente preferida las boquillas individuales son de igual diseño en el marco de las tolerancias de fabricación.

40

La disposición de las n boquillas orientadas en paralelo respecto al eje del reactor tubular, en tanto n sea un número entero positivo mayor de 1, se realiza preferiblemente en un anillo circular en torno al eje del reactor. En tanto se usen  $n > 2$  boquillas individuales se pueden aplicar en una forma de realización adicional n-1 boquillas individuales sobre un anillo circular en torno a una boquilla dispuesta centralmente. De forma particular se realiza la disposición de las n boquillas orientadas en paralelo respecto al eje del reactor tubular en simetría rotacional, siendo n un número positivo entero mayor de 1.

45

En una forma de realización preferida adicional de la presente invención se unen las n boquillas orientadas en paralelo respecto al eje del reactor tubular, siendo n un número entero positivo de al menos 1, respectivamente mediante una pieza de unión flexible o rígida con una entrada para una de las corrientes de material de partida. Las piezas de unión rígidas pueden ser piezas de conducto tubular, piezas de unión flexibles pueden ser, por ejemplo, tubos flexibles o preferiblemente compensadores.

50

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se alimenta al reactor la amina (es decir, la al menos una corriente de material de partida que contiene aminas) por las n boquillas orientadas en paralelo respecto al eje del reactor tubular, siendo n un número entero positivo de al menos 1. El fosgeno (es decir la al menos una corriente de material de partida que contiene fosgeno) se incorpora en esta forma de realización a la cámara que rodea las boquillas, es decir, a la cámara que está limitada por la pared del reactor y la al menos una

55

boquilla para amina. En tanto la corriente de amina se alimenta sólo por una boquilla a la cámara de reacción, es decir  $n = 1$ , esta boquilla está posicionada preferiblemente centralmente sobre el eje longitudinal de la cámara de reacción en el reactor.

5 En una forma de realización alternativa del procedimiento de acuerdo con la invención se alimenta el fosgeno (es decir, la al menos una corriente de material de partida que contiene el fosgeno) al reactor por las  $n$  boquillas orientadas en paralelo respecto al eje del reactor tubular, siendo  $n$  un número entero positivo de al menos 1. La amina (es decir, la al menos una corriente de material de partida que contiene aminas) se incorpora en esta forma de realización a la cámara que rodea las boquillas, es decir, a la cámara que está limitada por la pared del reactor y la al menos una boquilla para fosgeno. En tanto la corriente de fosgeno se alimenta por sólo una boquilla al reactor, es decir,  $n = 1$ , esta boquilla está posicionada en el reactor preferiblemente centralmente sobre el eje longitudinal de la cámara de reacción.

15 Preferiblemente en el procedimiento de acuerdo con la invención se introducen a la cámara de reacción las corrientes de material de partida alimentadas preferiblemente en continuo con una relación de velocidad de 2 a 20, con especial preferencia de 3 a 15, con muy especial preferencia de 4 a 12. Preferiblemente la corriente de material de partida que se alimenta a la cámara de reacción por las  $n$  boquillas orientadas en paralelo respecto al eje del reactor tubular, entra en la cámara de reacción con la mayor velocidad de corriente. De forma particularmente preferida esta corriente de material de partida es la corriente de material de partida A que contiene amina.

20 En una forma de realización especial del procedimiento de la invención las  $n \geq 1$  boquillas orientadas en paralelo respecto al eje del reactor tubular o bien para  $n = 1$  la boquilla posicionada preferiblemente centralmente en el reactor pueden estar equipadas con elementos que generen turbulencias como, por ejemplo, hélices, espirales o placas redondeadas o esquinadas instaladas oblicuas en la corriente.

25 En una forma de realización preferida adicional del procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra en la cámara abierta que rodea las boquillas, que está delimitada por la pared del reactor y las  $n \geq 1$  boquillas, al menos uno, preferiblemente al menos dos homogenizadores de corriente y/o rectificador de corriente, que homogenizan la velocidad de la corriente en esta cámara mediante toda la sección de esta cámara. Por ejemplo se pueden usar como homogenizadores de corriente planchas con orificios, tamices, metal sinterizado, fritas o lechos, preferiblemente planchas con orificios. El uso, por ejemplo, de estructuras de alvéolos y estructuras tubulares como homogenizadores de corriente es igualmente posible como se da a conocer en el documento EP-A-1 362 847.

30 En contraposición a un elemento de mezcla estático se entiende por un elemento de mezcla móvil en el sentido de la presente invención un elemento móvil que gira u oscila. Elementos de mezcla adecuados son, por ejemplo, agitadores como agitadores de propulsión, agitadores de paletas oblicuas, agitadores de platos, agitadores de impulsión, agitadores de barras cruzadas, agitadores de anclas, agitadores de paletas o de rejilla, agitadores de hélices o agitadores de platos dentados. El agitador puede poseer una o varias aspas, paletas, platos, brazos o anclas, que están montados sobre un eje, se prefieren aspas o paletas. Las aspas, paletas, platos, brazos o anclas pueden estar montados en distintas posiciones a lo largo del eje. Con muy especial preferencia están montados en el extremo del eje. Preferiblemente el elemento de mezcla móvil tiene más de un aspa o bien más de una paleta. Las aspas o las paletas pueden ser oblicuas o rectas, adicionalmente pueden estar conformados o bien estar curvados discrecionalmente.

35 La velocidad de giro del elemento de mezcla móvil puede ser lenta o rápida, definiéndose rápida con  $> 1000$  revoluciones por minuto (rpm) y lenta con  $\leq 1000$  revoluciones por minuto. Preferiblemente el elemento de mezcla móvil presenta una velocidad de giro lenta.

40 El accionamiento del al menos un elemento de mezcla móvil puede realizarse con distintos procedimientos. De forma particular el accionamiento puede realizarse mediante un órgano de accionamiento externo o con uso del impulso de al menos una de las corrientes de material de partida alimentada a la cámara de reacción. De forma particular el accionamiento del al menos un elemento de mezcla móvil se realiza preferiblemente de modo que las partes del equipamiento móviles del respectivo elemento de mezcla, por ejemplo el eje, no se conduce a través de la pared del reactor con lo que se evita el difícil estancamiento por seguridad industrial del eje con el uso de gas fosgeno caliente.

45 Por elementos de accionamiento externo en el sentido de esta invención se entiende aquellos elementos de accionamiento que se encuentran fuera del reactor. Como elementos de accionamiento externos adecuados son de citar aquí, por ejemplo, motores, de forma particular motores eléctricos, siendo la transmisión de energía de accionamiento preferiblemente indirecta, es decir, sin que se conduzca un elemento móvil del al menos un elemento de mezcla móvil a través de la pared del reactor al órgano de mezcla móvil. Como dispositivo de accionamiento indirecto adecuado son de citar aquí, por ejemplo, dispositivos de accionamiento de acoplamiento magnético.

50 Adicionalmente se puede usar el impulso de al menos una de las corrientes de material de partida para el accionamiento del al menos un órgano de mezcla móvil. Para ello se puede usar por una parte el impulso de las corrientes de material de partida A y/o P que se introducen en la cámara de reacción por las  $n \geq 1$  boquillas orientadas respecto al eje de rotación del reactor tubular y/o por la cámara libre que rodea las boquillas para el

accionamiento del elemento de mezcla móvil en la cámara de reacción, es decir, en este caso se utiliza el impulso de la corriente para el accionamiento del órgano de mezcla móvil en la cámara de reacción. Además, por otra parte, puede estar unido al menos un elemento de mezcla móvil en la cámara de reacción preferiblemente mediante al menos un eje con un propulsor de accionamiento, encontrándose el propulsor de accionamiento fuera de la cámara de reacción. Preferiblemente el propulsor de accionamiento se encuentra en la dirección de corriente antes de la entrada en la cámara de reacción, y en concreto en la corriente de material de partida A y/o la corriente de material de partida P. En una forma de realización especialmente preferida el propulsor de accionamiento se encuentra en la corriente de material de partida que se alimenta por las  $n \geq 1$  boquillas en paralelo respecto al eje de rotación del reactor tubular. En otra forma de realización igualmente especialmente preferida el propulsor de accionamiento se encuentra en la corriente de material de partida, que se alimenta por la zona de la cámara abierta que rodea las boquillas.

El propulsor de accionamiento puede poseer una o varias aspas, paletas, platos, brazos o anclas, preferiblemente se trata de aspas o paletas. Preferiblemente el propulsor de accionamiento posee más de un aspa o bien más de una paleta, se prefieren que estas estén montadas oblicuamente sobre el eje.

En tanto que se use más de un elemento de mezcla móvil el accionamiento de los elementos de mezcla móviles se realiza según el mismo procedimiento, es decir, se prefiere accionar todos los elementos de mezcla móviles mediante un órgano de accionamiento externo o con uso del impulso de al menos una de las corrientes de material de partida. Preferiblemente cualquier elemento de mezcla móvil presenta un propulsor de accionamiento independiente, pero también se puede plantear que un propulsor de accionamiento accione varios elementos de mezcla móviles. Preferiblemente un elemento de accionamiento externo hace funcionar sólo un elemento de mezcla móvil, pero también se puede plantear que un elemento de accionamiento externo haga funcionar varios elementos de mezcla móviles. Preferiblemente todo elemento de mezcla móvil está unido con un propulsor de accionamiento, pero también se puede plantear que cualquier elemento de mezcla móvil sea accionado por más de un propulsor de accionamiento.

El elemento de mezcla móvil se encuentra en la cámara de reacción. En el sentido de la presente invención la cámara de reacción comienza con la salida de la corriente en la dirección de la corriente desde las  $n \geq 1$  boquillas orientadas en paralelo respecto al eje del reactor tubular, siendo  $n$  un número entero positivo de al menos 1. Con la salida de la corriente de las  $n \geq 1$  boquillas orientadas en paralelo respecto al eje del reactor tubular comienza la mezcla de las corrientes de material de partida, que – como se indicó anteriormente – debido a la rapidez de las reacciones en fase gas de aminas primarias se solapa inmediatamente con la reacción de los gases que tiene lugar.

El al menos un elemento de mezcla móvil puede montarse en la zona de reacción en cualquier posición discrecional. Preferiblemente el al menos un elemento de mezcla móvil se encuentra separado menos de  $5 \times D$  en la dirección de la corriente del comienzo de la cámara de reacción, de forma particular se prefiere menos de  $3 \times D$ . A este respecto se entiende con  $D$  el diámetro mayor de la cámara de reacción a la altura de la abertura de salida de la boquilla. A menos que se encuentren presentes varios elementos de mezcla móviles en la zona de reacción, estos presentan preferiblemente la misma posición en la zona de reacción.

El elemento de mezcla móvil se puede encontrar centralmente en el eje del reactor, pero también se puede plantear una ubicación excéntrica del elemento de mezcla móvil o bien de los ejes del reactor.

En tanto que se use más de un elemento de mezcla móvil en la cámara de reacción estos se ubican preferiblemente en un anillo circular en torno a los ejes del reactor. En una forma de realización adicional se pueden ubicar los elementos de mezcla móviles en un anillo circular en torno a un elemento de mezcla móvil dispuesto centralmente. A menos que se use más de un elemento de mezcla móvil se realiza su disposición preferiblemente simétricamente.

En una forma de realización preferida adicional se encuentran las  $n > 1$  boquillas orientadas en paralelo respecto al eje de la cámara de reacción en el reactor y los  $m \geq 1$  elementos de mezcla móviles, en donde  $n$  y  $m$  son respectivamente números enteros positivos, realizándose la disposición completa preferiblemente simétricamente. En una forma de realización especialmente preferida adicional la disposición de las  $n > 1$  boquillas orientadas en paralelo respecto al eje de la cámara de reacción y los  $m \geq 1$  elementos de mezcla móviles, en donde  $n$  y  $m$  son respectivamente números positivos enteros, es preferiblemente simétrica respecto a los ejes del reactor.

Las aspas, paletas, platos, brazos o anclas del al menos un elemento de mezcla móvil pueden tener distintas longitudes. La longitud máxima se ve limitada con uso de una cámara de reacción caracterizada por una simetría rotacional completa por la mitad del diámetro del reactor, si se usa en contraposición una cámara de reacción caracterizada por una simetría  $C_2$ , resulta la longitud máxima de estas partes del equipamiento por la mitad del diámetro del diámetro de reactor corto. Preferiblemente las aspas, paletas, platos, brazos o anclas están a una distancia de  $0,01 \times D$ , con especial preferencia de  $0,1 \times D$  de la pared de la cámara de reacción, presentando  $D$  el significado anteriormente definido.

Mediante el al menos un elemento de mezcla móvil en la cámara de reacción se mejora la mezcla de los materiales de partida, de los cuales una de las corrientes de material de partida se alimenta a la cámara de reacción por las  $n$

$\geq 1$  boquillas orientadas en paralelo respecto al eje del reactor tubular y la segunda corriente de material de partida se alimenta a la cámara de reacción por la cámara abierta que queda.

5 En el caso de la disposición del al menos un elemento de mezcla móvil sobre el eje de la al menos una boquilla dispuesta en paralelo respecto al eje de la cámara de reacción esta está condicionada porque se amplía el chorro de material de partida que abandona la boquilla orientada en paralelo respecto al reactor tubular y con ello se mezcla más rápidamente con la corriente de material de partida que abandona la cámara abierta.

10 En el caso de la forma de realización en la que en el reactor se encuentran  $n > 1$  boquillas orientadas en paralelo respecto al eje de la cámara de reacción y  $m \geq 1$  elementos de mezcla móviles (en donde  $n$  y  $m$  son respectivamente números positivos enteros y preferiblemente están dispuestos simétricamente en relación al eje del reactor), los  $m \geq 1$  elementos de mezcla móviles provocan con aumento de la turbulencia y torsión de la corriente una intensificación de la mezcla de las corrientes del gas material de partida.

15 Por tanto en base al al menos un elemento de mezcla móvil es posible en la cámara de reacción, con igual velocidad de entrada de los reactantes, aumentar el diámetro de las boquillas sin que tenga lugar una reducción de la velocidad de mezcla del chorro con las consecuencias negativas de la prolongación del tiempo de mezcla y ampliación del tiempo de contacto. Es particularmente sorprendente que ya un elemento de mezcla móvil que discurre lentamente se produce una turbulencia adicional suficiente, que conduce a un acortamiento del tramo de mezcla hasta el 40%.

20 En el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden usar aminas primarias que se puedan transformar preferiblemente sin degradación en fase gaseosa. Son especialmente adecuadas aminas, de forma particular diaminas, basadas en hidratos de carbono alifáticos o cicloalifáticos con 1 a 15 átomos de carbono. Son aminas especialmente adecuadas 1,6-diamino-hexano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano (IPDA) y 4,4'-diaminodiclohexilamina. Se usa preferiblemente 1,6-diaminohexano (HDA).

25 Igualmente se pueden usar preferiblemente para el procedimiento de acuerdo con la invención aminas aromáticas que se pueden transformar preferiblemente sin degradación en fase gaseosa. Ejemplos de aminas aromáticas preferidas son toluidiamina (TDA), de forma particular 2,4-TDA y 2,6-TDA y mezclas de diaminobenceno, naftildiamina (NDA) y 2,2'-, 2,4'- o 4,4'-metilendifenildiamina (MDA) o mezclas de isómeros de los mismos. Es especialmente preferida toluidiamina (TDA), de forma particular 2,4-TDA y 2,6-TDA y sus mezclas.

30 Las aminas de partida se evaporan antes de la realización del procedimiento de acuerdo con la invención por lo general y se calientan de 200°C a 600°C, preferiblemente de 200°C a 500°C, con especial preferencia de 250°C a 450°C y dado el caso se diluyen con un gas inerte como N<sub>2</sub>, He, Ar o se alimentan a la cámara de reacción con los vapores de un disolvente inerte, por ejemplo, hidratos de carbono aromáticos dado el caso con sustitución de halógeno como, por ejemplo, clorobenceno u o-diclorobenceno.

35 La evaporación de las aminas de partida puede realizarse en todos los equipos de evaporación conocidos. Se prefiere usar sistemas de evaporación en los que se conduce un menor contenido de energía intrínseca con un rendimiento de circulación elevado por un evaporador molecular por gravedad y a este respecto se promueve para la minimización de la carga térmica de las aminas de partida del proceso de evaporación – como se citó anteriormente – dado el caso mediante incorporación de gas inerte y/o evaporación de un disolvente inerte.

40 En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se usan sistemas de evaporación en los que se circula una menor energía intrínseca por al menos un microintercambiador de calor o microevaporador. El uso de intercambiadores de calor correspondientes para la evaporación de aminas se da a conocer, por ejemplo, en el documento EP-A-1 754 698. Se usan preferiblemente en el procedimiento de acuerdo con la invención los aparatos que se dan a conocer en los párrafos [0008] y [0017] a [0039] del documento EP-A-1 754 698.

45 Las aminas en forma de vapor pueden contener todavía proporciones de gotas no evaporadas de las aminas (aerosoles). Sin embargo preferiblemente las aminas en forma de vapor no contienen gotas de aminas no evaporadas, lo que significa como máximo 0,5% en peso de la amina, con especial preferencia como máximo 0,05% en peso de la amina, referido al peso total de la amina, encontrándose en la forma de gotas no evaporadas y la porción restante de la amina se encuentra en forma de vapor. Con muy especial preferencia las aminas en forma de vapor no contienen gotas de aminas no evaporadas.

50 Adicionalmente se realiza la evaporación y sobrecalentamiento de las aminas de partida preferiblemente en varias etapas para evitar gotas no evaporadas en la corriente de amina en forma de vapor. De forma particular se prefieren etapas de evaporación y sobrecalentamiento múltiples, en donde entre los sistemas de evaporación y sobrecalentamiento se incorporan condensadores de gotas y/o los equipos de evaporación poseen también la función de un condensador de gotas. Se describen, por ejemplo, condensadores de gotas en "Droplet Separation", A. Bürkholz, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim – Nueva York - Basilea - Cambridge, 1989. Tras el abandono del último recalentador en la dirección de la corriente se alimenta la amina en forma de vapor precalentada a su temperatura teórica con un tiempo de residencia medio preferiblemente de 0,01 a 60 s, con muy especial preferencia de 0,01 a 30 s, de forma particularmente preferida de 0,01 a 15 s, al reactor o bien a la disposición de boquillas para

la reacción. A este respecto se encuentra entre las medidas técnicas, por ejemplo, un aislamiento suficiente para prevenir las pérdidas por irradiación, el riesgo de una nueva formación de gotas. Mediante la generación de una corriente de amina en forma de vapor esencialmente sin gotas antes de la entrada en el reactor se aumenta claramente el tiempo de paso por el reactor.

- 5 En el procedimiento de acuerdo con la invención es ventajoso usar fosgeno en exceso en relación a los grupos amino que se van a hacer reaccionar. Preferiblemente una relación molar de fosgeno a grupos amino se encuentra de 1,1:1 a 20:1, preferiblemente de 1,2:1 a 5:1. También se calienta el fosgeno a temperaturas de 200° C a 600° C y se diluye dado el caso con un gas inerte como N<sub>2</sub>, He, Ar o con los vapores de un disolvente inerte, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos sin o con sustitución de halógeno como, por ejemplo, clorobenceno u o-diclorobenceno.
- 10 En el procedimiento de acuerdo con la invención se incorporan los reactantes calentados por separado como se describió anteriormente se incorporan por una disposición de boquillas a la cámara de reacción de un reactor tubular y se hacen reaccionar preferiblemente adiabáticamente y considerando tiempos de reacción adecuados. A continuación se condensa el isocianato preferiblemente mediante enfriamiento de la mezcla de reacción, realizándose el enfriamiento de la mezcla de reacción hasta una temperatura por encima de la temperatura de descomposición del cloruro de ácido carbámico correspondiente.
- 15

El tiempo de residencia necesario para que se complete la reacción de las aminas usadas con el fosgeno dando los isocianatos correspondientes se encuentra normalmente entre 0,05 y 15 segundos, en función del tipo de amina usada, la temperatura de partida, el aumento de temperatura adiabático en la cámara de reacción, la relación molar de amina y fosgeno usada, de una eventual dilución de los reactantes con gases inertes así como la presión de reacción seleccionada.

20

Si se supera para el sistema respectivo (amina usada, temperatura de partida, aumento de temperatura adiabático, relación molar de reactantes, gas de dilución, presión de reacción) un tiempo de residencia mínimo determinado una vez para la reacción completa en menos del 20%, preferiblemente menos de 10%, puede impedirse en gran medida – como se citó anteriormente – la formación de productos de reacción resultantes como isocianuratos y carbodiimidas.

25

Preferiblemente ni la cámara de reacción ni la disposición de boquillas presentan superficies calientes, que pueden ser el motivo para una carga térmica con la consecuencia de reacciones secundarias como formación de isocianurato o de carbodiimida, o superficies de enfriamiento, que pueden ser la causa para una condensación con la consecuencia de la formación de deposiciones. Los materiales de partida fosgeno y amina, desprovistos de eventuales pérdidas por irradiación y derivación, se hacen reaccionar preferiblemente en condiciones adiabáticas. A este respecto el aumento de temperatura adiabático en el equipo de mezcla y reacción se usa sólo con las temperaturas, composiciones y dosificaciones relativas de las corrientes de materiales de partida así como el tiempo de residencia en los equipos de mezcla y reactores.

30

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención la capacidad de conversión del reactor usado en las condiciones de reacción requeridas de acuerdo con la invención es > 1 t de amina / h, preferiblemente de 2 - 50 t de amina / h, con especial preferencia de 2 a 12 t de amina / h. Estos valores son especialmente preferidos para toluilendiamina. Por capacidad de conversión se entiende a este respecto que en el reactor puede hacerse reaccionar la capacidad de conversión citada en amina por h.

35

Una vez realizada la reacción de fosgenación en la cámara de reacción se libera la mezcla de reacción en forma de gas, que comprende preferiblemente al menos un isocianato, fosgeno y cloruro de hidrógeno, preferiblemente del isocianato formado. Esto se puede realizar, por ejemplo, sometiendo la mezcla que abandona de forma continua la cámara de reacción, preferiblemente al menos un isocianato, fosgeno y cloruro de hidrógeno, tras abandonar la cámara de reacción, a una condensación en un disolvente inerte, como se recomendó ya para otras fosgenaciones en fase gas (documento EP-A-0 749 958).

40

Sin embargo preferiblemente la condensación se realiza de modo que la cámara de reacción usada en el procedimiento de acuerdo con la invención presente al menos una zona, en la que para la interrupción de la reacción de las aminas y del fosgeno dando los isocianatos correspondientes se pulveriza una o varias corrientes de líquido adecuadas ("líquidos de interrupción"). De este modo se puede llevar a cabo, como se describe en el documento EP-A-1 403 248, un enfriamiento rápido de la mezcla de gases sin el uso de superficies frías.

45

En una forma especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención está integrada la al menos una zona (zona de enfriamiento) en una etapa de interrupción, como se dio a conocer por ejemplo en el documento EP-A-1 403 248. En una forma especialmente preferida se considera el uso de varias zonas de enfriamiento, realizándose la integración y accionamiento de estas al menos dos zonas de enfriamiento, una etapa de interrupción, como se da a conocer en relación al diseño y funcionamiento en el documento EP-A-1 935 875.

50

En lugar de la unión integrada de la al menos una zona de enfriamiento de un reactor con una etapa de interrupción, como se dio a conocer en el documento EP-A-1 935 875, es igualmente posible la unión integrada correspondiente de las zonas de enfriamiento de varios reactores con una etapa de interrupción. Se prefiere sin embargo la unión integrada de un reactor con al menos una zona de enfriamiento con una etapa de interrupción.

55

Independientemente de la técnica del enfriamiento seleccionado se selecciona la temperatura de la al menos una zona de enfriamiento preferiblemente de modo que se encuentre por una parte por encima de la temperatura de degradación del cloruro de carbamoilo correspondiente al isocianato. Por otra parte se deben condensar o bien se deben disolver en el disolvente en gran medida isocianato y dado el caso disolventes usados en la corriente de vapor de amina y/o corriente de fosgeno como agentes de dilución, mientras que el fosgeno en exceso, cloruro de hidrógeno y dado el caso gas inerte usado como agente diluyente se someten no condensados o disueltos a la etapa de condensación o de interrupción. Para la obtención selectiva del isocianato a partir de la mezcla de reacción en forma de gas son especialmente adecuados disolventes que se mantienen a una temperatura de 80 a 200° C, preferiblemente de 80 a 180° C como, por ejemplo, clorobenceno y/o diclorobenceno, o isocianato mantenido en estos intervalos de temperatura o mezclas del isocianato con clorobenceno y/o diclorobenceno. Para el especialista en la técnica en base a los datos físicos a temperatura, presión y composición dadas puede preverse de forma sencilla que proporción en masa del isocianato se somete a la interrupción condensado o no condensado. Igualmente es fácil prever qué proporción en masa del fosgeno en exceso, cloruro de hidrógeno y dado el caso gases inertes usados como agentes diluyentes se somete a la interrupción sin condensar o bien se disuelve en el líquido de interrupción.

La generación de la corriente preferida para el procedimiento de acuerdo con la invención de la mezcla de reacción en forma de gas como corriente esencialmente sin remezcla por la cámara de reacción se asegura mediante una caída de presión por la cámara de reacción. Preferiblemente la caída de presión se da entre las conducciones de materiales de partida antes de la mezcla por una parte y al comienzo de las etapas de condensación o de interrupción. Preferiblemente la presión absoluta en las conducciones de materiales de partida antes de la mezcla se encuentra en 20 kPa a 300 kPa (de 200 a 3000 mbar) y tras las etapas de condensación o de interrupción en 15 kPa a 250 kPa (150 a 2500 mbar). Es esencial a este respecto sin embargo finalmente el mantenimiento de una presión diferencial de las conducciones de materiales de partida por la cámara de reacción hasta las etapas de condensación o de interrupción de preferiblemente al menos 5 kPa (50 mbar) con el fin del aseguramiento de la corriente dirigida citada y una buena mezcla de los materiales de partida.

La mezcla de gas que abandona las etapas de condensación o de interrupción se libera preferiblemente en un lavado subsiguiente con un líquido de lavado adecuado del isocianato residual preferiblemente a continuación de forma conocida del fosgeno en exceso. Esto se puede realizar mediante una trampa de enfriamiento, absorción en un disolvente inerte (por ejemplo, clorobenceno o diclorobenceno) o mediante adsorción e hidrólisis en carbón activo. El gas de cloruro de hidrógeno que discurre por la etapa de recuperación de fosgeno se puede reciclar de forma conocida para la recuperación del cloro requerido para la síntesis de fosgeno. El líquido de lavado que se obtiene tras su uso para los lavados de gas se usa preferiblemente al menos parcialmente como líquido de interrupción para el enfriamiento de la mezcla de gases en la zona correspondiente de la cámara de reacción.

La síntesis pura de los isocianatos se realiza preferiblemente a continuación mediante procesamiento por destilación de las soluciones o mezclas a partir de las etapas de condensación o de desactivación.

#### **Ejemplos:**

##### **Ejemplo 1: modelo de flujo frío sin agitador:**

A través de un tubo de plexiglas con diámetro interior de 54 mm fluye aire en condiciones ambientales con una velocidad de 5,5 m/s. El tubo desemboca en una boquilla con un diámetro de 40 mm, en la boquilla la velocidad del aire es de 10 m/s. El aire sale como chorro libre de la boquilla a una semicámara abierta. Para la determinación del ángulo de ensanchamiento del chorro se añade a la corriente de aire mediante un inyector un aerosol de neblina y se mide mediante técnica de video en una posición 717 mm aguas abajo de la desembocadura de la boquilla un diámetro de chorro de 167 mm. Este corresponde sin convertir a un ángulo de ensanchamiento efectivo del chorro de boquilla de 10,1° (ángulo total). El ángulo de ensanchamiento efectivo así determinado se toma como medida para la eficiencia de mezcla de la boquilla; suponiendo una corriente exterior dada (diámetro de la cámara anular en torno a la boquilla) esto permite el cálculo del tramo de mezcla del chorro y corriente exterior.

##### **Ejemplo 2: modelo de flujo frío con agitador:**

Por el tubo de plexiglas usado en el ejemplo 1 con diámetro interior de 54 mm fluye aire en condiciones ambientales con una velocidad de 5,5 m/s. Sobre el eje del tubo se encuentra alojado un árbol que puede girar, en cuyo extremo que da a la corriente está fijado un propulsor con seis paletas prendidas en un ángulo de 45° y un diámetro de 50 mm. Aguas abajo del propulsor el tubo desemboca en una boquilla con un diámetro de 40 mm, el aire sale como chorro libre de la boquilla a una semicámara abierta. El árbol sobre el eje del tubo llega hasta una posición 20 mm aguas abajo de la desembocadura de la boquilla: sobre esta se encuentra en esta posición un agitador con 6 paletas que llegan en paralelo a la dirección del flujo del gas que sale de la desembocadura de las boquillas y forma un diámetro de 40 mm. El propulsor que se encuentra en el extremo que da a la corriente del árbol se asienta con la corriente en movimiento y este movimiento se transmite por el árbol al agitador que se encuentra aguas debajo de la boquilla. Mediante el agitador de efecto centrífugo se imprime al aire que sale de la boquilla con una velocidad axial de 10 m/s una componente de velocidad radial dirigida hacia el exterior del eje de rotación. Para la determinación del ángulo de ensanchamiento de chorro efectivo se añade a la corriente de aire aguas abajo del propulsor de

accionamiento mediante un inyector un aerosol de neblina y se mide mediante técnica de vídeo en una posición 717 aguas abajo de la desembocadura de la boquilla un diámetro de chorro de 253 mm. Esto corresponde sin transformar a un ángulo de ensanchamiento efectivo del chorro de boquilla de 16,9° (ángulo total). Este ángulo de ensanchamiento claramente mayor en comparación al ejemplo 1 del chorro de boquilla conduce suponiendo una corriente exterior dada (diámetro de la cámara anular en torno a la boquilla) a un tramo de mezcla correspondientemente más corto del chorro con esta corriente exterior. La relación de las longitudes de tramo de mezcla se puede calcular con diámetro supuestamente constante de la cámara anular en torno a la boquilla según la siguiente fórmula:

$$\frac{\text{Longitud del tramo de mezcla ejemplo 2}}{\text{Longitud del tramo de mezcla ejemplo 1}} = \frac{\tan(0,5 \cdot \text{ángulo de ensanchamiento ejemplo 1})}{\tan(0,5 \cdot \text{ángulo de ensanchamiento ejemplo 2})}$$

En este caso la longitud de tramo de mezcla para el ejemplo 2 es en consecuencia solo del 60% de la longitud de tramo de mezcla para el ejemplo 1, el agitador provoca por tanto un acortamiento de la longitud del tramo de mezcla de un 40%.

### 15 **Ejemplo 3: fosgenación de TDA (de acuerdo con la invención):**

Por una boquilla se alimentan como material de partida A 1,9 t/h de una mezcla de 2,4-toluilendiamina y 2,6-toluilendiamina (80:20) en forma de vapor y por la cámara abierta en torno a la boquilla se alimenta como corriente de material de partida P fosgeno con HCl en forma de gas a una cámara de reacción rotacionalmente simétrica. Las corrientes de materiales de partida A y P se calientan respectivamente separadas por encima de 300° C. En la cámara de reacción se encuentra aguas abajo de la boquilla un agitador que está fijado mediante un árbol dispuesto en la boquilla, actuando el agitador mediante el impulso de la corriente que sale de la boquilla. El árbol no atraviesa la pared del reactor. El agitador contiene 6 paletas que están distribuidas uniformemente por el círculo. La reacción en la cámara de reacción se realiza adiabáticamente dentro de un tiempo de residencia de menos de 10 segundos ajustándose una temperatura de salida del reactor de aproximadamente 430° C. La mezcla de gas se conduce por una etapa de condensación y a este respecto se enfría a una temperatura del gas de aproximadamente 165° C. El condensado que se obtiene se alimenta a una secuencia de destilación y resulta TDI puro. La mezcla de gas no condensada se lava en un lavado subsiguiente con o-diclorobenceno y se separa el producto secundario HCl del fosgeno en exceso por absorción. El o-ciclorobenceno que se obtiene en el lavado se usa en la etapa de condensación.

30 La diferencia de presión entre la presión en el conducto de TDA y la presión en la salida de gas de la etapa de condensación es de 1 kPa (10 mbar) para conseguir una corriente de gas enriquecida de las conducciones.

Después de 200 horas de tiempo de ensayo la diferencia de presión es de 1,1 kPa (11 mbar) y por tanto es invariable en el marco de la exactitud de medida de instrumentos de medida a escala industrial. Una inspección no mostró deposición alguna de sólidos.

35

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de isocianatos primarios mediante reacción de las correspondientes aminas primarias con fosgeno, caracterizado porque se hacen reaccionar las aminas primarias por encima de la temperatura de ebullición de las aminas con fosgeno en un reactor tubular que contiene una cámara de reacción, en el que
- 5 a) al menos una corriente de material de partida P que contiene fosgeno y al menos una corriente de material de partida que contiene aminas se alimentan a la cámara de reacción por una disposición de boquillas comprendiendo, en la que la disposición de boquillas comprende un número de  $n \geq 1$  de boquillas orientadas en paralelo respecto al eje de rotación del reactor tubular y una cámara abierta que rodea las boquillas, y
- 10 b) una de las corrientes de materiales de partida A o P se alimenta por las boquillas y la otra corriente de material de partida por la cámara abierta que rodea las boquillas a la cámara de reacción, y
- c) la cámara de reacción contiene al menos un órgano de mezcla móvil.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el al menos un órgano de mezcla móvil es un agitador.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el al menos un órgano de mezcla no presenta piezas de equipamiento móviles que pasen a través de la pared del reactor tubular.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el al menos un órgano de mezcla no presenta accionamiento externo alguno.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el al menos un órgano de mezcla se hace funcionar mediante el impulso de al menos una de las corrientes de material de partida A y/o P.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el al menos un órgano de mezcla está unido por un acoplamiento magnético con accionamiento externo.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos una corriente de material de partida A que contiene las aminas se alimenta a la cámara de reacción por las boquillas y la al menos una corriente de material de partida P que contiene fosgeno se alimenta a la cámara de reacción por la cámara abierta que rodea las boquillas.
- 25 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción de las aminas con el fosgeno se realiza con control adiabático de la reacción.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la cámara de reacción es rotacionalmente simétrica y presenta una superficie transversal al flujo que se ensancha, se mantiene constante y/o se reduce en la dirección de la corriente en toda su longitud o también solo en determinadas zonas.
- 30 10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que como aminas primarias se usan diaminohexano, isoforondiamina, 2,4- y/o 2,6-toluidinodiamina, metilendifenildiamina, naftildiamina o mezclas de estas.
11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el reactor presenta una capacidad de conversión  $> 1$  t de amina/h.