

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 403 691**

51 Int. Cl.:

**C07C 265/14** (2006.01)

**C07C 263/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2003 E 03797208 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 1532107**

54 Título: **Fosgenación en fase gaseosa a presiones moderadas**

30 Prioridad:

**20.08.2002 DE 10238995**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**21.05.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**WÖLFERT, ANDREAS;  
MÜLLER, CHRISTIAN;  
STROEFER, ECKHARD;  
WEBER, MARKUS;  
PFEFFINGER, JOACHIM y  
KNÖSCHE, CARSTEN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 403 691 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

Fosgenación en fase gaseosa a presiones moderadas

5 La presente invención se relaciona con procedimientos para la fabricación de diisocianatos aromáticos mediante reacción de fosgeno con diaminas en fase gaseosa, efectuándose la reacción en una zona de reacción a presiones moderadas, es decir, ascendiendo la presión en esta zona de reacción a más de 3 bar y menos de 20 bar, ascendiendo la temperatura en la zona de reacción a de más de 200°C a menos de 600°C.

10 La fabricación de isocianatos orgánicos a partir de las correspondientes aminas mediante fosgenación en fase gaseosa es generalmente conocida. Mientras que la fosgenación de aminas alifáticas en fase gaseosa se describe ya suficientemente, aún no se verifica hasta ahora la fosgenación a escala industrial de aminas aromáticas en la fase gaseosa. Particularmente surgen aquí problemas mediante la formación de sólidos, que obstruyen los dispositivos de mezcla y reacción y reducen el rendimiento. Aparte de esto, se sabe que, a causa de la estructura anular aromática, la reactividad de las aminas aromáticas con fosgeno es baja, lo que conlleva peores rendimientos espacio-temporales.

15 Para reducir estos problemas se han propuesto varias posibilidades. La EP-A-570 799 describe una fosgenación continua en fase gaseosa para aminas aromáticas, llevándose a cabo la reacción a temperaturas superiores al punto de ebullición de la diamina usada y ajustándose el mezclado de los participantes en la reacción de forma que se obtenga un tiempo medio de contacto de 0,5 a 5 segundos y una desviación del tiempo medio de contacto de menos del 6%.

20 La EP-A-593 334 describe un procedimiento para la fabricación de isocianatos aromáticos en fase gaseosa, utilizándose un reactor tubular, donde se logra un mezclado de los eductos sin agitación desplazadora mediante un estrechamiento de las paredes.

La EP-A-699 657 muestra un procedimiento para la fabricación de diisocianatos aromáticos en fase gaseosa en un reactor mixto, dividiéndose el reactor mixto en dos zonas, de las que la primera garantiza un mezclado completo de los eductos y la segunda un flujo tipo émbolo.

25 Es objeto de la invención proporcionar un procedimiento que garantice una reacción industrialmente favorable de diaminas aromáticas con fosgeno en la fase gaseosa para dar los correspondientes diisocianatos, particularmente en vista de un alto rendimiento espacio-temporal y una baja aparición de sólidos molestos.

30 Es además objeto de la invención proporcionar una planta de producción, con la que pueda ejecutarse favorablemente el procedimiento conforme a la invención y que contenga lo menos posible, la sustancia tóxica fosgeno.

Los objetos de la presente invención podían resolverse inesperadamente, efectuando la fosgenación en fase gaseosa a presiones moderadas.

35 Objeto de la invención es, por consiguiente, un procedimiento para la fabricación de diisocianatos aromáticos mediante reacción de fosgeno con diaminas en la fase gaseosa, caracterizado porque la reacción se efectúa en una zona de reacción, ascendiendo la presión en esta zona de reacción a más de 3 bar y menos de 20 bar, ascendiendo la temperatura en la zona de reacción a de más de 200°C a menos de 600°C.

40 Objeto de la invención es además una planta de producción para la fabricación de diisocianatos aromáticos mediante reacción de fosgeno con diaminas en la fase gaseosa a una presión entre más de 3 bar y 25 bar, teniendo la planta de producción una relación de capacidad de producción a retención de fosgeno de más de 3200 [toneladas de diisocianato por año / kg fosgeno].

45 Para el procedimiento conforme a la invención puede emplearse una diamina aromática primaria cualquiera, que pueda transformarse preferentemente sin descomposición en la fase gaseosa, o una mezcla de dos o más de estas aminas. Preferentemente, por ejemplo, metilen-di(fenilamina) (isómeros individuales y/o mezcla de isómeros), toluidiamina, R,S-1-feniletilamina, 1-metil-3-fenilpropilamina, 2,6-xilidina, naftildiamina y 3,3'-diaminodifenilsulfona. El procedimiento puede aplicarse de manera especialmente favorable para la fabricación de metilen-di(fenilisocianato) (MDI) y toluidendiisocianato (TDI), particularmente para toluidendiisocianato. La invención no comprende la fosgenación en fase gaseosa de diaminas alifáticas.

50 Al procedimiento conforme a la invención se le puede agregar un medio inerte adicional. El medio inerte es un medio, que a la temperatura de reacción se encuentra en fase gaseosa en la zona de reacción y no reacciona con los eductos. El medio inerte se mezcla en general antes de la reacción con amina y/o fosgeno. Por ejemplo, se pueden utilizar nitrógeno, gases nobles como helio o argón o compuestos aromáticos como clorobenceno,

diclorobenceno o xileno. Preferentemente se usa nitrógeno como medio inerte. De manera especialmente preferente el monoclorobenceno.

5 En general, el medio inerte se añade en una cantidad, de forma que la razón molar medio inerte a diamina ascienda a de más de 2 a 30, preferentemente de 2,5 a 15. El medio inerte se introduce preferentemente junto con la diamina en la zona de reacción.

10 Al procedimiento conforme a la invención puede añadirse un disolvente. El disolvente se añade, en comparación con el medio inerte, en general sólo tras la reacción de los eductos en la zona de reacción, es decir, preferentemente en la etapa de procesamiento. El disolvente se encuentra preferentemente en forma líquida. Los disolventes son sustancias inertes frente a los eductos y productos del procedimiento conforme a la invención. El disolvente debería tener preferentemente buenas, es decir selectivas, propiedades de solución para el isocianato a preparar.

En un modo de ejecución preferente, el medio inerte y el disolvente son el mismo compuesto; en este caso se usa de manera especialmente preferente monoclorobenceno.

15 La reacción de fosgeno con diamina se lleva a cabo en una zona de reacción, dispuesta en general en un reactor, es decir, por zona de reacción se entiende el espacio, donde se lleva a cabo la reacción de los eductos, por reactor se entiende el dispositivo industrial, que contiene la zona de reacción. En este contexto puede tratarse de todas las zonas de reacción corrientes, conocidas gracias al estado actual de la técnica, que sean apropiados para la reacción gaseosa no catalítica, monofásica, preferentemente para la reacción gaseosa no catalítica, monofásica, continua y resistan la presión moderada exigida. Materiales apropiados para el contacto con la mezcla de reacción son por ejemplo, metales, como acero, tántalo, plata o cobre, cristal, cerámica, esmalte o mezclas homogéneas o heterogéneas de estos. Preferentemente se utilizan reactores de acero. Las paredes del reactor pueden ser lisas o perfiladas. Como perfiles sirven por ejemplo, ranuras u ondas.

20 En general se pueden utilizar los tipos constructivos de reactor conocidos del estado actual de la técnica. Preferentemente se emplean reactores tubulares.

25 Es asimismo posible emplear zonas de reacción esencialmente en forma de sillar, preferentemente reactores de placas y/o zonas de reacción de placas. Un reactor de placas especialmente preferente muestra una relación de ancho a altura de al menos 2:1, preferentemente de por lo menos 3: 1, de manera especialmente preferente de al menos 5: 1 y particularmente de por lo menos 10: 1. El límite superior de la razón de ancho a altura depende de la capacidad deseada de la zona de reacción y no está en principio limitado. Se han mostrado industrialmente razonables las zonas de reacción con una razón de ancho a altura de hasta como máximo 5000: 1, preferentemente de 1000: 1.

30 En el procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo el mezclado de los reactivos en un dispositivo mezclador, que se distingue por un alto cizallamiento de la corriente de reacción guiada por el dispositivo mezclador. Preferentemente se usa como dispositivo mezclador un dispositivo mezclador estático o un inyector de mezclado, establecido delante del reactor. De manera especialmente preferente se emplea un inyector de mezclado.

35 La reacción de fosgeno con diamina en la zona de reacción se lleva a cabo a una presión absoluta de de más de 3 bar hasta menos de 20 bar, preferentemente entre 3,5 y 15 bar, de manera especialmente preferente entre 4 y 12 bar, particularmente de 5 a 12 bar.

40 En general, la presión en la entrada al dispositivo mezclador es mayor que la presión previamente aplicada en el reactor. Esta presión se reduce, dependiendo de la selección del dispositivo mezclador. La presión en las alimentaciones es preferentemente de en torno a 20 a 1000 mbar, de manera especialmente preferente de 30 a 200 mbar, mayor que en la zona de reacción.

En general, la presión en el dispositivo de procesamiento es menor que en la zona de reacción. La presión es preferentemente de en torno a 50 a 500 mbar, de manera especialmente preferente de 80 a 150 mbar, menor que en la zona de reacción.

45 Según el procedimiento conforme a la invención, la reacción de fosgeno con diamina se lleva a cabo en la fase gaseosa. Por reacción en la fase gaseosa es ha de entenderse que las corrientes de educto reaccionan juntas en estado gaseoso.

50 En el procedimiento conforme a la invención, la temperatura en la zona de reacción se selecciona de forma que se halle por debajo de la temperatura de ebullición de la diamina utilizada, relativa a las condiciones de presión imperantes en la zona de reacción. Dependiendo de la amina empleada y de la presión ajustada, se origina convencionalmente una temperatura favorable en la zona de reacción de de más de 200°C a menos de 600°C, preferentemente de 280°C a 400°C. Para la ejecución del procedimiento conforme a la invención puede resultar

favorable precalentar las corrientes de los reactivos antes del mezclado, convencionalmente a temperaturas de 100 a 600°C, preferentemente de 200 a 400°C.

5 El tiempo medio de contacto de la mezcla de reacción en el procedimiento conforme a la invención asciende en general a entre 0,1 segundos y menos de 5 segundos, preferentemente de más de 0,5 segundos a menos de 3 segundos, de manera especialmente preferente de más de 0,6 segundos a menos de 1,5 segundos. Por tiempo medio de contacto se entiende el margen de temperatura desde el inicio del mezclado de los eductos hasta la salida de la zona de reacción.

10 En un modo de ejecución preferente, las dimensiones de la zona de reacción y las velocidades de flujo se calculan de forma que exista un flujo turbulento, es decir, un flujo con un número de Reynolds de al menos 2300, preferentemente de por lo menos 2700, formándose el número de Reynolds con el diámetro hidráulico de la zona de reacción. Los participantes gaseosos en la reacción recorren preferentemente la zona de reacción con una velocidad de flujo de 3 a 180 metros/segundo, preferentemente de 10 a 100 metros/segundo. Con el flujo turbulento se obtienen un estrecho tiempo de permanencia y un buen mezclado. No son necesarias medidas, como por ejemplo, el estrechamiento descrito en la EP-A-593 334, que es además propenso a la obstrucción.

15 En el procedimiento conforme a la invención la razón molar de fosgeno a diamina empleada asciende convencionalmente en general a de 2: 1 a 30: 1, preferentemente de 2,5: 1 a 20: 1, de manera especialmente preferente de 3: 1 a 15: 1.

20 En un modo de ejecución preferente las condiciones de reacción se seleccionan de forma que el gas de reacción tenga a la salida de la zona de reacción una concentración de fosgeno de más de 25 mol/m<sup>3</sup>, preferentemente de 30 a 50 mol/m<sup>3</sup>. Además, a la salida de la zona de reacción hay en general una concentración de medio inerte de más de 25 mol/m<sup>3</sup>, preferentemente de 30 a 100 mol/m<sup>3</sup>.

25 En un modo de ejecución especialmente preferente, las condiciones de reacción se seleccionan de forma que el gas de reacción tenga a la salida de la zona de reacción una concentración de fosgeno de más de 25 mol/m<sup>3</sup>, particularmente de 30 a 50 mol/m<sup>3</sup>, y posea simultáneamente una concentración de medio inerte de más de 25 mol/m<sup>3</sup>, particularmente de 30 a 100 mol/m<sup>3</sup>.

El volumen de reacción se tempera convencionalmente a lo largo de su superficie externa. Para fabricar plantas de producción con altas capacidades del sistema, se pueden conectar varios tubos reactores paralelamente.

30 El procedimiento conforme a la invención se ejecuta preferentemente en una etapa. Por ello ha de entenderse que el mezclado y reacción de los eductos se llevan a cabo en un paso y en un intervalo de temperaturas, preferentemente en el intervalo de temperaturas indicado anteriormente. Además, el procedimiento conforme a la invención se ejecuta preferentemente en continuo.

35 Tras la reacción se lava en general la mezcla gaseosa de reacción, preferentemente a temperaturas mayores de 150°C, con un disolvente. Como disolvente se prefieren los hidrocarburos, sustituidos, si fuera necesario, con átomos de halógeno, apropiados, como por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno, y tolueno. Como disolvente se emplea de manera especialmente preferente monoclorobenceno. En el lavado se traslada el isocianato selectivamente a la disolución de lavado. A continuación, se rompen el gas remanente y la disolución de lavado obtenida preferentemente mediante rectificación en isocianato(s), disolvente, fosgeno y cloro-hidrógeno. Las bajas concentraciones de subproductos que permanezcan en el (los) isocianato(s) se pueden separar del (de los) isocianato(s) deseado(s) mediante rectificación adicional o también cristalización.

40 En un modo de ejecución preferente el procedimiento conforme a la invención se ejecuta en una planta de producción, con lo que la retención de fosgeno en la zona de reacción para la reacción de amina con fosgeno de la planta asciende a menos de 100 kg, preferentemente menos de 60 kg, de manera especialmente preferente menos de 40 kg. Por retención de fosgeno en la zona de reacción para la reacción de amina con fosgeno ha de entenderse en este contexto la masa de fosgeno contenida en operación normal en la zona de reacción para la reacción de amina con fosgeno, en kg.

45

50 Es objeto de la invención una planta de producción apropiada para la ejecución del procedimiento conforme a la invención, es decir, una planta de producción para la fabricación de diisocianatos aromáticos mediante reacción de fosgeno con diaminas en la fase gaseosa, preferentemente a una presión absoluta en la zona de reacción, en la que se verifica la reacción, de más de 3 bar y menos de 20 bar, con lo que la temperatura en la zona de reacción asciende a de más de 200°C a menos de 600°C.

En un modo de ejecución preferente se trata de en este contexto de una planta de producción, que produce de 50000 a 500000 toneladas del diisocianato deseado por año, más preferentemente de 100000 a 300000 toneladas

de diisocianato por año y de manera especialmente preferente de 150000 a 250000 toneladas de diisocianato por año.

5 La planta de producción conforme a la invención contiene dispositivos de alimentación para diamina y fosgeno, un dispositivo mezclador, uno o varios reactores y un dispositivo de procesamiento y, si fuera necesario, un dispositivo de limpieza.

Un ejemplo de planta de producción conforme a la invención se reproduce en la Figura 1.

En la Figura 1 significa:

- |    |     |  |
|----|-----|--|
|    | I   | carga previa de amina                        |
|    | II  | carga previa de fosgeno                      |
| 10 | III | unidad mezcladora                            |
|    | IV  | reactor                                      |
|    | V   | dispositivo de procesamiento con templado    |
|    | VI  | dispositivo de limpieza                      |
|    | 1   | alimentación de disolvente                   |
| 15 | 2   | alimentación de amina                        |
|    | 3   | alimentación de medio inerte                 |
|    | 4   | alimentación de fosgeno                      |
|    | 5   | descarga de HCl y/o fosgeno y/o medio inerte |
|    | 6   | descarga de medio inerte y/o disolvente      |
| 20 | 7   | descarga de isocianato y/o disolvente        |

25 En la carga previa de amina se transforma la diamina junto con un medio inerte como gas de soporte como por ejemplo, nitrógeno, en la fase gaseosa y se alimenta en la unidad mezcladora. Asimismo se traslada fosgeno de la carga previa de fosgeno en la fase gaseosa y se conduce a la unidad mezcladora. Tras el mezclado en la unidad mezcladora, que puede consistir por ejemplo, en un difusor o un mezclador estático, se transforma la mezcla gaseosa de fosgeno, amina y medio inerte en el reactor, conteniendo el reactor la zona de reacción.

En un modo de ejecución preferente, el reactor consiste en un haz de reactores. En un posible modo de ejecución, la unidad mezcladora no tiene que ser un dispositivo autónomo, antes bien puede resultar favorable integrar la unidad mezcladora en el reactor. Un ejemplo de una unidad integrada de unidad mezcladora y reactor lo representa un reactor tubular con inyectores embridados.

30 Después de que la mezcla de reacción haya reaccionado en la zona de reacción, llega al dispositivo de procesamiento con templado. Este es preferentemente una llamado torre de lavado, con lo que el isocianato formado se separa de la mezcla gaseosa mediante condensación en un disolvente inerte, mientras que el fosgeno excedente, cloro-hidrógeno y, si fuera necesario, el medio inerte recorren en fase gaseosa el dispositivo de procesamiento. Como disolvente inerte se prefieren los hidrocarburos, sustituidos, si fuera necesario, con átomos de halógeno, apropiados, como por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno, y tolueno. La temperatura del disolvente inerte se mantiene además de manera especialmente preferente por encima de la temperatura de descomposición del cloruro de carbamilo perteneciente a la amina.

40 En la siguiente etapa opcional de limpieza se separa el isocianato del disolvente, preferentemente mediante destilación. Aquí puede realizarse asimismo también la separación de impurezas residuales, comprendiendo cloro-hidrógeno, medio inerte y/o fosgeno.

La planta de producción conforme a la invención es se construye de forma que la relación de capacidad de producción a retención de fosgeno sea de más de 3200 [toneladas de diisocianato por año / kg fosgeno], preferentemente más de 4000, de manera especialmente preferente más de 5000. El límite superior de la razón de capacidad máxima de producción a retención de fosgeno no está en general limitado, aunque se ha mostrado como razonable un valor de 20000, preferentemente de 10000.

La invención debería ilustrarse mediante los siguientes ejemplos:

#### Ejemplo 1

Una corriente gaseosa de monoclorobenceno y tolulendiamina calentada a 320°C, consistente en hasta un 74% en masa de monoclorobenceno y hasta un 26% en masa de tolulendiamina, y con un flujo másico de 30 g/min, se llevó a reacción en un tubo de corriente de 2 metros de longitud de 8 mm de diámetro interno con una corriente de fosgeno precalentada a 300°C con un flujo másico de 64 g/min a una presión de 10 bar tras el mezclado en un inyector de mezclado. Además, se temperó la pared del tubo de corriente a 380°C. La mezcla saliente del tubo de corriente tenía una temperatura de 384°C y se templó en monoclorobenceno calentado a 160°C, para lavar el isocianato originado de la fase gaseosa. Tras la separación destilativa de los restos de fosgeno de la fase de templado, se analizó la muestra por cromatografía de gases. El rendimiento de toluleno-diisocianato obtenido alcanzó aprox. el 99,2%. La concentración de fosgeno a la salida del tubo de corriente alcanzó aprox. los 90 mol/m<sup>3</sup>. La concentración de monoclorobenceno a la salida del tubo de corriente alcanzó aprox. los 35 mol/m<sup>3</sup>.

#### Ejemplo 2

Una corriente gaseosa de monoclorobenceno y metileno-di(fenilamina) calentada a 380°C, consistente en hasta un 84% en masa de monoclorobenceno y hasta un 16% en masa de metileno-di(fenilamina), y con un flujo másico de 54,4 g/min, se llevó a reacción en un tubo de corriente de 1 metro de longitud de 8 mm de diámetro interno con una corriente de fosgeno precalentada a 380°C con un flujo másico de 44,4 g/min a una presión de 5 bar tras el mezclado en un inyector de mezclado. Además, se temperó la pared del reactor a 380°C. La mezcla saliente del tubo de corriente tenía una temperatura de 385°C y se templó en monoclorobenceno calentado a 160°C, para lavar el isocianato originado de la fase gaseosa. Tras la separación destilativa de los restos de fosgeno de la fase de templado, se analizó la muestra por cromatografía de gases. El rendimiento de di(fenilisocianato) de toluleno obtenido alcanzó aprox. el 99,3%. La concentración de fosgeno a la salida del tubo de corriente alcanzó aprox. los 33 mol/m<sup>3</sup>. La concentración de monoclorobenceno a la salida del tubo de corriente alcanzó aprox. los 38 mol/m<sup>3</sup>.

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de diisocianatos aromáticos mediante reacción de fosgeno con diaminas en la fase gaseosa, **caracterizado porque** la reacción se efectúa en una zona de reacción, ascendiendo la presión en esta zona de reacción a más de 3 bar y menos de 20 bar y la temperatura en la zona de reacción a de más de 200°C a menos de 600°C.
2. Procedimiento acorde a la Reivindicación 1, **caracterizado porque** la temperatura en la zona de reacción se selecciona de forma que se encuentre por debajo de la temperatura de ebullición de la diamina utilizada, relativa a las condiciones de presión imperantes en la zona de reacción.
- 10 3. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque**, además de diamina y fosgeno, adicionalmente se alimenta un medio inerte a la zona de reacción, habiendo una concentración de medio inerte de más de 25 mol/m<sup>3</sup> a la salida de la zona de reacción.
4. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en el gas de reacción a la salida de la zona de reacción hay una concentración de fosgeno de más de 25 mol/m<sup>3</sup>.
- 15 5. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el procedimiento es un procedimiento continuo.
6. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el procedimiento en una planta de producción se efectúa, ascendiendo la retención de fosgeno en la zona de reacción para la reacción de la diamina aromática con fosgeno de la planta a menos de 100 kg.
- 20 7. Planta de producción para la fabricación de diisocianatos aromáticos mediante reacción de fosgeno con diaminas en la fase gaseosa a una presión de más de 3 y menos de 20 bar, ascendiendo la temperatura en la zona de reacción a de más de 200°C hasta menos de 600°C, y teniendo la planta de producción una relación de capacidad de producción a retención de fosgeno de más de 3200 [toneladas de diisocianato por año/kg de fosgeno].
8. Planta de producción conforme a la Reivindicación 7, **caracterizado porque** la capacidad de producción asciende a más de 50000 toneladas de diisocianato por año.

25

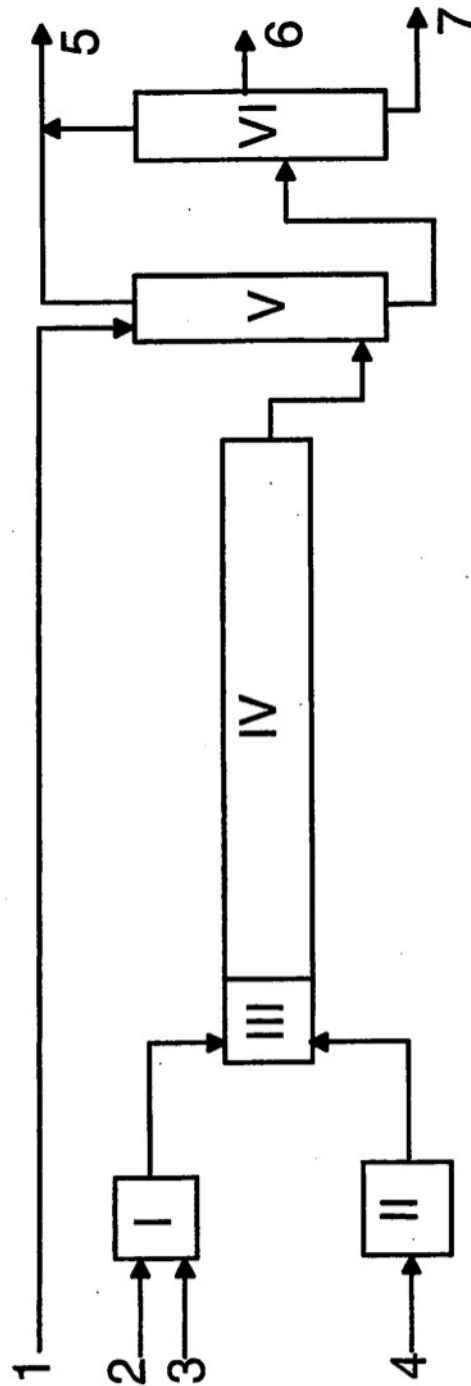


FIGURA 1