

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 407 972**

51 Int. Cl.:

C07C 209/78 (2006.01)

C07C 209/84 (2006.01)

C07C 263/10 (2006.01)

C07C 211/50 (2006.01)

C07C 265/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2007 E 07703818 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2012 EP 1979306**

54 Título: **Procedimiento para la obtención simultánea de 4,4'-difenilmetanodiamina, así como diisocianato de difenilmetano y poliisocianatos de polifenileno**

30 Prioridad:

20.01.2006 EP 06100663

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

17.06.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOCK, MICHAEL;
PALLASCH, HANS-JÜRGEN;
DEBERDT, FILIP y
MOORS, JOHNNY**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 407 972 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención simultánea de 4,4'-difenilmetanodiamina, así como diisocianato de difenilmetano y poliisocianatos de polifenileno-polimetileno.

5 Es objeto de la invención un procedimiento para la obtención simultánea de 4,4'-difenilmetanodiamina, así como diisocianato de difenilmetano y poliisocianatos de polifenileno-polimetileno.

10 Diisocianato de difenilmetano y poliisocianatos de polifenileno-polimetileno, a continuación denominados también MDI, se obtienen en grandes cantidades, y se emplean en especial para la obtención de poliuretanos. La obtención a escala industrial de estos compuestos se efectúa en especial mediante reacción de las correspondientes aminas con fosgeno. En este caso se trata siempre de mezclas de compuestos de 2 y más núcleos. Las mezclas de MDA de 2 y más núcleos se denominan también MDA cruda a continuación.

Las mezclas de isómeros y difenilmetanodiamina, y sus homólogos superiores, empleadas para la obtención de MDI, a continuación denominadas también MDA, se obtienen habitualmente mediante reacción de anilina con formaldehído catalizada por ácido, y subsiguiente neutralización y elaboración del producto de reacción. Este producto elaborado se disuelve habitualmente en un disolvente, y se hace reaccionar en esta forma para dar MDI.

15 Para determinados campos de empleo, a modo de ejemplo como reticulante en materiales sintéticos o esmaltes, se puede emplear también MDA de 2 núcleos.

Por el estado de la técnica se conoce una serie de procedimientos para la separación de MDA de 2 núcleos.

20 De este modo, la separación de MDA de 2 núcleos y la purificación de 4,4'-MDA se puede efectuar por medio de extracción, como se describe, a modo de ejemplo, en la SU 463 658, por medio de reacción con sales metálicas, como se describe en la GB 1 169 127, mediante fusión, como se describe en la EP 572 030, o mediante tratamiento con disolventes, como se describe en la BE 855 402 y la US 4 034 039.

La RO 104327 describe la separación de MDA de 2 núcleos por medio de destilación en capa fina.

Además es conocida la separación de MDA de 2 núcleos de MDA crudo por medio de destilación.

25 La DE 1 901 993 describe un procedimiento para la obtención de 4,4'-MDA, en el que a partir de una mezcla de MDA de 2 núcleos y MDA de varios núcleos se separa por destilación el MDA de 2 núcleos, y a partir del mismo se separa el 4,4'-MDA mediante cristalización. La destilación se efectúa a 2 Torr y 220 a 230°C.

30 En la DE 100 31 540 se describe un procedimiento para la separación de 2,2'-MDA y 2,4'-MDA de MDA cruda. A tal efecto se puede emplear una columna de destilación con al menos 40 etapas de separación. La destilación se efectúa con un gradiente de temperatura de 180-280°C, una presión de cabeza de 0,1-10 mbar, y una presión de cola de 8-20 mbar. Para la reducción de las pérdidas de presión se emplean empaquetaduras de tejido pobres en pérdidas de presión. La MDA cruda liberada de 2,2'- y 2,4'-MDA se hace reaccionar con fosgeno para dar MDI, la 2,2'- y 2,4'-MDA separada se devuelve a la etapa de condensación.

35 En todos los procedimientos anteriores para la separación de MDA de 2 núcleos y la separación de isómeros es desfavorable que, a tal efecto, sea necesario un procedimiento separado costoso desde el punto de vista de la instalación, en el que los productos secundarios formados se deberían eliminar en la mayor parte de los casos.

Era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la obtención de MDA de 2 núcleos con una fracción elevada, en especial de al menos un 80 %, de 4,4'-MDA, que requiere un gasto técnico de procedimiento reducido. Además será posible generar MDA de 2 núcleos por vía sencilla con diferentes mezclas.

40 El problema se pudo solucionar mediante un procedimiento simultáneo para la obtención de MDI y MDA de 2 núcleos.

Por consiguiente, es objeto de la invención un procedimiento para la obtención simultánea de 4,4'-difenilmetanodiamina, así como diisocianato de difenilmetano y poliisocianatos de polifenileno-polimetileno, que comprende los pasos

45 a) obtención de una mezcla de difenilmetanodiamina y polifenileno-polimetileno-poliaminas mediante condensación ácida de anilina y formaldehído, y subsiguiente elaboración de la mezcla,

b) separación de una parte de la mezcla obtenida en el paso a),

- c) destilación de la mezcla separada en el paso b) en una columna,
- d) recirculación del producto de cola del paso c) al producto final del paso a), y condensación del producto de cabeza del paso c),
- e) destilación del producto de cabeza del paso c) en una columna,
- 5 f) recirculación del producto de cabeza del paso e) al producto final del paso a),
- g) obtención de la 4,4'-difenilmetanodiamina que se forma como producto de cola en el paso e),
- h) reacción de la mezcla del paso a) con fosgeno y subsiguiente elaboración del producto de reacción.

El procedimiento se puede configurar de diferentes maneras. En una forma de ejecución del procedimiento, todos los pasos del procedimiento se pueden realizar continuamente.

- 10 Si no se debe generar continuamente MDA de 2 núcleos, es posible temporalmente los pasos de procedimiento b) a g), y hacer reaccionar con fosgeno todo el producto obtenido en el paso de procedimiento a).

La destilación en los pasos de procedimiento c) y e) se puede efectuar preferentemente en dos columnas diferentes. Para la evaporación de los vapores se pueden emplear evaporadores cuidadosos con el producto, con tiempo de residencia corto, en especial evaporadores moleculares por gravedad. En principio también es posible llevar a cabo
15 ambos pasos en una columna de pared separadora.

Una destilación especialmente cuidadosa de 4,4'-MDA se puede conseguir a presiones de cola < 8 mbar, en especial < 6 mbar. Esto se consigue preferentemente mediante empleo de elementos de empaquetaduras pobres en pérdida de presión, estructurados, y distribuidores de líquido. La pérdida de presión a través de todos los elementos de empaquetadura, colectores, distribuidores y el condensador asciende preferentemente a 0,5 - 3 mbar, de modo
20 especialmente preferente menos de 0,8 mbar, en la columna de separación del paso c). En la columna de separación del paso e), la pérdida de presión a través de todos los elementos de empaquetadura, colectores, distribuidores y el condensador asciende preferentemente a menos de 5 mbar, de modo especialmente preferente menos de 3,5 mbar. La presión en la cabeza de la columna en los pasos c) y e) asciende preferentemente a 3 mbar abs.

25 El número de etapas de separación requerido asciende en la columna de separación del paso c) preferentemente a 1 hasta 5, de modo especialmente preferente a 2 - 3, y en la columna de separación del paso e) preferentemente a 9 - 20, de modo especialmente preferente a 10 - 13 etapas de separación teóricas.

Las temperaturas de cola en ambas columnas ascienden preferentemente a 200-250°C, preferentemente 220-240°C. En la columna del paso c), la temperatura de cola asciende a 235 hasta 240°C de modo especialmente preferente.
30 La temperatura de cabeza en la columna del paso c) asciende preferentemente a 200 hasta 210°C, y en la columna del paso e) asciende preferentemente a 190 hasta 210°C.

En las citadas condiciones, al final del paso c) se puede obtener 4,4'-MDA con una pureza de al menos un 79 % en peso, y al final del paso e) se puede obtener 4,4'-MDA con una pureza de al menos un 98 %. Si se debe poner a disposición un MDA de 2 núcleos con otra distribución de isómeros, esto se puede conseguir preferentemente
35 mediante mezclado de las corrientes de producto. En este caso, el producto de cola del paso e) se mezcla con el producto de cabeza del paso e), o de modo especialmente preferente con el producto de cabeza del paso c).

La pureza de 4,4'-MDA producido en el paso e) es completamente independiente del contenido en MDA de 2 núcleos en el producto de reacción de paso a). Incluso con fracciones reducidas, a modo de ejemplo de un 50 a un 60 % en peso, o en fracciones fuertemente oscilantes de MDA de 2 núcleo en el producto del paso a), no se llega a un deterioro de los demás pasos de procedimiento.
40

En el paso a) del procedimiento según la invención, como es habitual, se hace reaccionar anilina con formaldehído para dar MDA bajo empleo de catalizadores ácidos. Este procedimiento es conocido generalmente, y se describe, a modo de ejemplo en la DE 100 31 540, mediante la variación de la proporción de ácido respecto a anilina, y de formaldehído respecto a anilina se puede ajustar a voluntad la fracción de producto de 2 núcleos en la MDA cruda.

45 La cantidad de corriente parcial extraída en el paso b) es dependiente de la cantidad de 4,4'-MDA requerida. Para evitar una modificación demasiado fuerte de la composición del MDI producido en el paso h), la cantidad extraída no será mayor que un 20 % en peso, preferentemente < 15 % en peso. También se puede contrarrestar una influencia de la composición del producto del paso h) seleccionándose en el paso a) las condiciones de reacción de modo que

se forme una fracción elevada de 4,4'-MDA. Esto se puede conseguir mediante un aumento de la proporción de ácido respecto a anilina. Una proporción más elevada significa que se forma más 4,4'-MDA que 2,4'-MDA. El contenido en MDA de 2 núcleos aumenta ligeramente en suma. Mediante un aumento de la proporción de anilina respecto a formaldehído se puede formar en total más MDA de 2 núcleos. La fracción de MDA de 2 núcleos en el producto del paso a) se sitúa entre un 50 y un 60 % en peso.

A continuación se describirá un acondicionamiento preferente del procedimiento según la invención.

A partir de una mezcla de MDA de la condensación catalizada por ácido de anilina y formaldehído se separa una corriente parcial de más de un 0 a un 20 % en peso, según en qué zona de carga marcha la instalación. Esta tiene casi siempre una temperatura en el intervalo entre 120 y 200°C. En un cambiador de calor se calienta la misma a 150-220°C.

La corriente de alimentación se alimenta para la separación de MDI de dos núcleos a una columna con una empaquetadura estructurada, mezclándose previamente con el producto de cola de esta columna. La mezcla obtenida de este modo se calienta a 235-240°C en la cola de la columna con un evaporador molecular por gravedad.

Como empaquetadura se pueden utilizar empaquetaduras estructuradas comerciales, a modo de ejemplo de las firmas Sulzer o Montz.

Los componentes fácilmente volátiles, esencialmente MDA de 2 núcleos, pasan a través de la cabeza de la columna, los componentes menos volátiles, esencialmente MDA de varios núcleos, con una fracción de MDA de 2 núcleos, permanecen en la cola de la columna, y se descargan como mezcla de PMDA. Una parte del producto de cola se descarga y se alimenta a la corriente de PMDA para el fosgenizado. El resto de producto de cola, como se ha descrito, se mezcla con la corriente de alimentación, y se alimenta de nuevo a la columna. En la cabeza de la columna domina una presión de aproximadamente 3 mbar abs.

El producto de cola descargado emite el calor parcialmente a través de un cambiador de calor en la corriente de alimentación.

El producto de cabeza se condensa prácticamente por completo en un cambiador de calor integrado. En un cambiador de calor post-conectado se condensan trazas de MMDA y anilina restantes de la fase gaseosa. La condensación tiene lugar a 90 hasta 100°C. Se produce una corriente de gas de escape, que está constituida aproximadamente en un 97 % por aire de fugas, así como aproximadamente un 3 % de componentes orgánicos.

El producto de cabeza condensado en el primer cambiador de calor se separa en dos corrientes parciales.

La primera corriente forma la alimentación de una columna subsiguiente, en la que se destila la MDA de 2 núcleos (paso e). En la cabeza de esta columna domina una presión de aproximadamente 3 mbar abs. La columna está cargada igualmente con una empaquetadura estructurada. Para el calentamiento de la alimentación de la columna se emplea un evaporador molecular por gravedad, que está cargado con vapor. La columna tiene una temperatura de cola de aproximadamente 220°C. La mezcla de menor punto de ebullición de 2,2'-, 2,4'-, y parcialmente aún 4,4'-MDA se condensa prácticamente de manera completa como producto de cabeza en un cambiador de calor post-conectado de K2.

El producto de cabeza condensado se alimenta igualmente a la corriente de PMDA para el fosgenizado.

El producto de cola de la columna del paso e) contiene aproximadamente un 98 % de 4,4'-MDA, y se puede vender directamente.

Para el ajuste de proporciones de isómeros diferentes a un 98 % de 4,4'-MDA respecto a la MDA de 2 núcleos restante, el producto de cola de la segunda columna se puede mezclar con una corriente parcial de producto de cabeza de la primera columna.

Ejemplo 1

Obtención de 4,4'-difenilmetanodiamina pura en contenido elevado en isómeros 4,4' (98,0 %).

A partir de la corriente de PMDA para el fosgenizado de 20 t/h (a) se desvían continuamente 1750 kg/h (8,75 % en peso) para la destilación de difenilmetanodiamina (b). En ésta se encuentra un 10 % en peso de 2,4'-difenilmetanodiamina, un 47,3 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiamina y un 0,6 % en peso de 2,2'-difenilmetanodiamina, así como componentes restantes de compuestos de 3 núcleos y de varios núcleos de polifenilmetanodiamina.

La mezcla se calienta previamente a 150°C, y después se bombea a la columna c) en el circuito de trasiego de un evaporador molecular por gravedad. La temperatura de entrada en la columna c) asciende a 220°C.

5 En la cabeza de la columna c) se extrae una mezcla de 785 kg/h de isómeros de 2 núcleos con un 80 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiamina. Una fracción reducida de componentes no condensables va al gas de escape concomitantemente.

Por consiguiente, en la cola de la columna se producen 960 kg/h de componentes de 3 y más núcleos, así como fracciones reducidas de difenilmetanodiamina de 2 núcleos (aproximadamente un 24 % en peso), que van al fosgenizado (d).

La columna c) se acciona a 4 mbar de presión de cabeza y 240°C de temperatura de cola.

10 El condensado de cabeza de c) se rectifica en la columna e). Esta columna se acciona a 4 mbar de presión de cabeza y 230°C de temperatura de cola. En la cola se producen 455 kg/h de una mezcla que contiene un 98,0 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiamina en (g). En la cabeza de la columna se devuelve la fracción poco nítida de difenilmetanodiamina de 2 núcleos con un 53 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiamina, en total 330 kg/h según a).

Ejemplo 2

15 Obtención simultánea de dos calidades de 4,4'-difenilmetanodiamina: 4,4'-difenilmetanodiamina 98,0 % en peso y 4,4'-difenilmetanodiamina 90 % en peso.

20 De la corriente de PMDA para el fosgenizado (a), de 20 t/h, se desvían continuamente 1750 kg/h (8,75 % en peso) para la destilación de difenilmetanodiamina. En ésta se encuentra un 10 % en peso de 2,4'-difenilmetanodiamina, un 47,3 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiamina, y un 0,6 % en peso de 2,2'-difenilmetanodiamina, así como componentes restantes de compuestos de 3 o más núcleos.

La mezcla se calienta previamente a 150°C, y después se bombea en el circuito de trasiego del evaporador molecular por gravedad de la columna c). La temperatura de entrada en la columna c) asciende a 220°C.

25 En la cabeza de la columna c) se extrae una mezcla de 785 kg/h de isómeros de 2 núcleos con un 80 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiamina. Una fracción reducida de componentes no condensables va al gas de escape concomitantemente. En la cola de la columna se producen correspondientemente 960 kg/h de componentes de 3 y más núcleos, así como fracciones reducidas de difenilmetanodiamina de 2 núcleos (aproximadamente un 24 % en peso), que van al fosgenizado (d). La columna c) se acciona a 4 mbar de presión de cabeza y 240°C de temperatura de cola.

30 El condensado de cabeza de c) se rectifica ahora sólo parcialmente en la columna e). De los 785 kg/h se conducen 695 kg/h a la columna. La columna (e) se acciona a 4 mbar de presión de cabeza y 230°C de temperatura de cola. En la cola de la columna se producen 399 kg/h de una mezcla con un 98,0 % de 4,4'-difenilmetanodiamina (producto 1).

35 Ahora se mezcla un 30 % en peso de la corriente de la cola de la columna con el producto no conducido a la columna (90 kg/h). De este modo resulta una mezcla adicional con un 90 % de 4,4'-difenilmetanodiamina (producto 2).

Como resultado se obtienen dos calidades de producto a partir de una corriente a), esto es, 279 kg/h con un 98 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiamina y 209 kg/h con un 90,3 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiamina.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención simultánea de 4,4'-difenilmetanodiamina, así como así como diisocianato de difenilmetano y poliisocianatos de polifenileno, que comprende los pasos
- 5 a) obtención de una mezcla de difenilmetanodiamina y polifenileno mediante condensación ácida de anilina y formaldehído, y subsiguiente elaboración de la mezcla,
- b) separación de una parte de la mezcla obtenida en el paso a),
- c) destilación de la mezcla separada en el paso b) en una columna,
- d) recirculación del producto de cola del paso c) al producto final del paso a), y condensación del producto de cabeza del paso c),
- 10 e) destilación del producto de cabeza del paso c) en una columna,
- f) recirculación del producto de cabeza del paso e) al producto final del paso a),
- g) obtención de la 4,4'-difenilmetanodiamina que se forma como producto de cola en el paso e),
- h) reacción de la mezcla del paso a) con fosgeno y subsiguiente elaboración del producto de reacción.
- 15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque todos los pasos del procedimiento se llevan a cabo continuamente.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de difenilmetanodiamina y polifenileno entra en la columna en el paso c) a una temperatura entre 160 y 180°C.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la cola de la columna en el paso c) domina una presión de 1-5 mbar abs.
- 20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la cabeza de la columna en el paso c) domina una temperatura de 200 a 210°C.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la pérdida de presión de la columna en el paso c) a través de todos los elementos de empaquetadura, colector, distribuidor y el condensador, asciende a menos de 0,9 mbar.
- 25 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la columna en el paso c) tiene una temperatura de cola de 235 a 240°C.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la columna en el paso c) posee un rendimiento de separación de 2 - 3 etapas de separación teóricas.
- 30 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las columnas en el paso c) y e) presentan una empaquetadura estructurada pobre en pérdidas de presión.
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la cabeza de la columna en el paso e) domina una presión de 1-4 mbar abs.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la cabeza de la columna en el paso e) domina una temperatura de 190-210°C.
- 35 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la pérdida de presión de la columna en el paso e) a través de todos los elementos de empaquetadura, colector, distribuidor y el condensador, asciende a menos de 3,5 mbar.
- 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la columna en el paso e) tiene una temperatura de cola de 220-240°C.

14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la columna en el paso e) posee un rendimiento de separación de 10-13 etapas de separación teórica.

15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una parte de producto de cabeza de la columna del paso e) se mezcla con una cantidad arbitraria de producto de cola de la columna del paso c).