

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 101**

51 Int. Cl.:

C07C 263/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2007 E 07023224 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 1935876**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de isocianatos en fase gaseosa**

30 Prioridad:

13.12.2006 DE 102006058633

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

08.01.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**POHL, FRITZ, DR.;
BISKUP, KLAUS, DR.;
BRUNS, RAINER, DR.;
STEFFENS, FRIEDHELM y
STUTZ, HERBERT, DR.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 437 101 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de isocianatos en fase gaseosa

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de isocianatos mediante reacción de aminas primarias correspondientes con fosgeno, en el que las aminas primarias se vaporizan y tras la vaporización se llevan las aminas en forma de vapor mediante un post-calentador a la temperatura de uso, caracterizado porque el fosgeno y las aminas primarias se hacen reaccionar por encima de la temperatura de ebullición de las aminas dentro de un tiempo de contacto promedio de 0,05 a 15 segundos, llevándose a cabo la reacción adiabáticamente.

10 Se conocen del estado de la técnica distintos procedimientos para la preparación de isocianatos mediante reacción de aminas con fosgeno en fase gaseosa. El documento EP-A-593 334 describe un procedimiento para la preparación de diisocianatos aromáticos en fase gaseosa, caracterizado porque la reacción de la diamina con fosgeno tiene lugar en un reactor tubular sin partes en movimiento y con un estrechamiento de las paredes tienen lugar a lo largo del eje longitudinal del reactor tubular. El procedimiento es, sin embargo, problemático ya que la mezcla de las corrientes de productos de partida funciona mal con un estrechamiento de la pared del reactor en comparación con el uso de un órgano de mezcla adecuado. Una mala mezcla conduce normalmente a una
15 formación de sólidos indeseablemente alta. Este documento no indica que la reacción se conduzca adiabáticamente.

20 El documento EP-A-699 657 describe un procedimiento para la preparación de diisocianatos aromáticos en fase gaseosa, caracterizado porque la reacción de la diamina pertinente con el fosgeno tiene lugar en un reactor de dos zonas, en donde la primera zona, que cubre aproximadamente del 20 % al 80 % del volumen total del reactor, se mezcla en condiciones ideales y la segunda zona, que cubre del 80 % a 20 % del volumen total del reactor, se puede caracterizar por un flujo de tapón. Debido a que al menos el 20 % del volumen de reacción se remezcla en condiciones ideales, resulta una distribución del tiempo de residencia no uniforme, que puede conducir a una formación de sólidos elevada no deseada. El documento EP-A-289 840 describe la preparación de diisocianatos mediante fosgenación en fase gaseosa, donde la preparación de acuerdo con la invención tiene lugar en una corriente turbulenta a temperaturas entre 200 °C y 600 °C en una cámara cilíndrica sin piezas móviles. Evitando
25 piezas móviles se reduce el riesgo de una salida de fosgeno. Con la corriente turbulenta en la cámara cilíndrica (tubo), si se prescinde de elementos fluidos en las proximidades de la pared, se consigue una distribución de flujo uniforme relativamente buena en el tubo y con ello una distribución relativamente estrecha del tiempo de residencia que, como se describe en el documento EP-A-570 799, puede conducir a una reducción de la formación de sólidos.

30 El documento EP-A 570 799 se refiere a un procedimiento para la preparación de diisocianatos aromáticos, caracterizado porque la reacción de la diamina pertinente 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 promedio de 0,5 a 5 segundos. Como se describe en el documento, tiempos de reacción demasiado largos así como también demasiado cortos conducen a una formación de sólidos no deseada. Por tanto se da a conocer un procedimiento en el que la desviación promedio del tiempo de contacto promedio es menor del 6 %. El mantenimiento de este tiempo de
35 contacto se consigue de modo que la reacción se lleva a cabo en una corriente tubular, que se caracteriza por un número de Reynolds por encima de 4.000 o un número de Bodenstein por encima de 100.

40 El documento EP-A-749 958 describe un procedimiento para la preparación de triisocianatos mediante fosgenación en fase gaseosa de triaminas (ciclo)alifáticas con tres grupos amino primarios, caracterizado porque la triamina y el fosgeno se calientan de forma continua de 200° a 600 °C, reaccionando entre sí en un espacio de reacción cilíndrico con una velocidad de corriente de al menos 3 m/s.

El documento EP-A-928 785 describe el uso de mezcladores de microestructura para la fosgenación de aminas en la fase gaseosa. Es desventajoso en el uso de micromezcladores que puedan darse ya las más pequeñas cantidades de sólidos, cuya generación en la síntesis de isocianatos no se pueda excluir por completo, hasta la obturación del mezclador, lo que reduce la disponibilidad temporal de las instalaciones de fosgenación.

45 De forma expresa el documento WO 03/045900 trata la preparación de isocianatos a gran escala con uso de fosgenación en fase gaseosa. Como se representa en el documento WO 03/045900, los procedimientos conocidos para la fosgenación en fase gaseosa, que usan un espacio de reacción cilíndrico, ofrecen dos posibilidades de realización técnica. Por un lado se puede llevar a cabo la reacción en un tramo de tubo individual, cuyo diámetro se debe ajustar a la capacidad de producción de la instalación. Según el documento WO03/045900 este concepto
50 presenta desventajas para instalaciones de producción muy grandes, en tanto ya no es realizable un acondicionamiento térmico de las corrientes de reacción en el núcleo de la corriente mediante un calentamiento de paredes del tubo, pudiendo conducir deshomogeneidades de temperatura locales a temperatura demasiado alta a la destrucción de producto, con temperatura demasiado baja a la reacción insuficiente de productos de partida para dar el isocianato deseado.

También la segunda posibilidad de realización técnica, la distribución de la mezcla de reacción en corrientes parciales individuales, que se conducen en paralelo mediante tubos de pequeño tamaño individuales, que se pueden acondicionar térmicamente basándose en su menor diámetro, está prevista en el documento WO 03/045900 como desventajosa. Según el documento WO 03/045900 es desventajoso en esta variante de procedimiento que esta variante sea relativamente proclive a la obturación, si no se regula el flujo de volumen por cada tubo individualmente. Para fundamentarlo el documento WO 03/045900 indica que si en uno de los tubos se forma en un lugar un depósito, la pérdida de presión de la corriente es mayor por este tubo, reforzando el gas de reacción automáticamente debilitándose en otro tubo. Esto con la consecuencia de que el tubo con los depósitos será menos fluido, de modo tal que la corriente por el tubo experimenta un tiempo de residencia prolongado, lo que ya se aclara en el documento EP-A-570 799, conduciendo a un aumento de la formación de sólidos.

En resumen el documento WO 03/045900 indica que con fosgenaciones en fase gaseosa a gran escala el uso de un tubo de gran tamaño presenta el problema del acondicionamiento térmico de la corriente total y el uso de muchos tubos de pequeño tamaño el riesgo de flujo no uniforme.

Según las indicaciones del documento WO 03/045900 se pueden salvar las desventajas esquematizadas de modo que la fosgenación continua de aminas se pueda llevar a cabo de forma ventajosa en fase gaseosa, es decir, por ejemplo con número de horas de servicio esencialmente mayor de la instalación de producción, cuando se lleva a cabo la reacción en un canal de reacción no cilíndrico, preferiblemente de un reactor de platos, que preferiblemente presenta una altura que hace posible un acondicionamiento térmico ventajoso de los reactantes y presenta una anchura que alcanza al menos dos veces la altura. Como cita el documento WO 03/045900, la altura del canal de reacción no está por lo general limitada, pudiendo llevarse a cabo la reacción en un canal de reacción con una altura por ejemplo de 40 cm, debiendo realizarse un mejor intercambio de calor con las paredes del reactor, el documento WO 03/045900 indica la reacción en canales de reacción con menor altura, por ejemplo, de sólo algunos centímetros o milímetros, por lo tanto de dimensiones de reactor, en los que – como se indica en el documento WO 03/045900 en el comentario del documento EP-928 758 – ya las menores cantidades de sólidos, cuya generación en la síntesis de isocianato no se excluye por completo, puede conducir a la obturación del reactor, lo que reduce la disponibilidad temporal de la instalación de fosgenación.

El documento WO 2007/014936 da a conocer un procedimiento para la preparación de diisocianatos mediante reacción de diaminas correspondientes con fosgeno en exceso estequiométrico de fosgeno en al menos una zona de reacción, en donde se seleccionan las condiciones de reacción de modo que al menos los componentes de reacción diamina, diisocianato y fosgeno se encuentran en forma de gas en estas condiciones, y en donde se alimenta a la zona de reacción al menos una corriente de gas que contiene diamina y al menos una que contiene fosgeno, en donde se separa de la mezcla de reacción obtenida, esencialmente en forma de gas, fosgeno en exceso y cloruro de hidrógeno gas (HCl) generado, devolviéndose de nuevo a la reacción el fosgeno en exceso separado al menos parcialmente, y en donde se separa de la corriente de fosgeno recuperada cloruro de hidrógeno de modo que la rotura de masas de cloruro de hidrógeno en la corriente que contiene fosgeno antes de la mezcla con la corriente que contiene amina es menor de 15 % en peso. La reacción de diamina con fosgeno se puede realizar a este respecto adiabáticamente. Este documento no indica que se lleve la corriente de diamina en forma de vapor obtenida mediante vaporización de diamina con un post-calentador a la temperatura de uso.

El documento WO2007/028715 da a conocer un procedimiento para la preparación de isocianatos mediante reacción de aminas correspondientes con fosgeno, dado el caso en presencia de al menos un intermedio, en la fase gas, en el que se hacen reaccionar en un reactor n corrientes de amina con $n+1$ corrientes de fosgeno, en donde n es un número entero positivo de al menos 1, y se dosifican todas las corrientes de amina y fosgeno respectivamente por ranuras anulares para la mezcla en el reactor. La reacción de amina con fosgeno puede realizarse adiabáticamente. Este documento no indica que se lleve la corriente de amina en forma de vapor obtenida mediante vaporización de la amina con un post-calentador a la temperatura de uso.

De forma sorprendente se ha encontrado ahora que la preparación de isocianatos mediante la reacción de aminas primarias correspondientes con fosgeno en fase gaseosa se puede llevar a cabo con consideración de un tiempo de residencia promedio en el espacio de reacción de 0,05 a 15 segundos en realización de la reacción adiabática. De este modo se pueden evitar de forma ventajosa e independientemente de la geometría del reactor problemas de acondicionamiento térmico y se obtienen los isocianatos a escala industrial con rendimientos de espacio/tiempo altos esencialmente elevado número de horas de servicio de las instalaciones de producción.

Es objeto de la invención por tanto un procedimiento para la preparación de isocianatos mediante reacción de aminas primarias correspondientes con fosgeno, en el que las aminas primarias se vaporizan y se llevan las aminas en forma de vapor hasta la temperatura de uso tras la vaporización mediante un post-calentador, caracterizado porque el fosgeno y las aminas primarias se hacen reaccionar por encima de la temperatura de ebullición de las aminas, es decir, en fase gaseosa, dentro de un tiempo de contacto promedio de 0,05 a 15 segundos, llevándose a cabo la reacción adiabáticamente.

Preferiblemente el procedimiento de acuerdo con la invención presenta una o varias de las siguientes etapas a) a d), llevándose a cabo con especial preferencia todas las etapas a) a d): las etapas a) a d) se caracterizan porque

a) se separa las aminas en forma de vapor, dado el caso diluidas con un gas inerte o con el vapor de un disolvente inerte, y fosgeno, se calienta a temperaturas de 200 a 600 °C y a continuación se mezcla,

5 b) se conduce la mezcla de reacción generada evitando la retromezcla en continuo por un espacio de reacción y se hace reaccionar ahí adiabáticamente dentro de un tiempo de contacto promedio de 0,05 a 15 segundos.

c) se enfría la mezcla de gas que sale de la cámara de reacción hasta la condensación del isocianato formado, manteniéndose la temperatura por encima de la temperatura de degradación de los cloruros de ácido carbamídico correspondiente a las aminas reaccionadas, y

10 d) se separa el isocianato no condensado de la mezcla de gas mediante lavado con un líquido de lavado.

Preferiblemente se usa en la etapa b) un espacio de reacción que presenta una geometría simétrica rotacional con una superficie en sección transversal al flujo constante o creciente en la dirección de la corriente de la mezcla de reacción. Se prefiere usar como espacio de reacción un reactor tubular con una superficie en sección transversal al flujo esencialmente constante o creciente en la dirección de la corriente de la mezcla de reacción. En una forma de realización preferida adicional del espacio de reacción, preferiblemente un reactor tubular, presenta tramos en la dirección de la corriente de superficie de sección transversal constante y creciente.

15

La realización adecuada de acuerdo con la invención del espacio de reacción con geometría simétrica rotacional y una modificación en forma de cascada en la dirección del flujo y/o continua de la superficie de sección transversal al flujo presenta la ventaja de que se puede ajustar la velocidad de corriente a lo largo del eje del espacio de reacción. Una superficie de sección transversal al flujo constante en la dirección de corriente conduce debido al agrandamiento del volumen durante la fosgenación a una aceleración de la corriente. Mediante una ampliación seleccionada adecuadamente en la dirección de la corriente de la superficie de sección transversal al flujo se puede mantener constante la velocidad de corriente de la mezcla de reacción en la longitud del reactor. De este modo se aumenta el tiempo de reacción disponible con la misma longitud establecida del reactor. Esta ventaja es de especial importancia en la reacción de aminas aromáticas que reaccionan relativamente lento.

20
25

Para el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden usar aminas primas. Se prefiere usar aminas primarias que se pueden transformar sin degradación en la fase gaseosa. Son especialmente adecuadas aminas, de forma particular diaminas, basadas en hidrocarburos 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'-diaminodiecilohexilamina. Se prefiere usar 1,6-diaminohexano (HDA).

30

Se pueden usar igualmente para el procedimiento de acuerdo con la invención aminas aromáticas, que se pueden transformar sin degradación en la fase gaseosa. Ejemplos de aminas aromáticas preferidas son toluilendiamina (TDA), de forma particular 2,4-TDA y 2,6-TDA y mezclas de las mismas, diaminobenceno, naftildiamina (NDA) y 2,2', 2,4'- o 4,4'-metilendifenildiamina (MDA) o mezclas isoméricas de las mismas. Es especialmente preferida toluilendiamina (TDA), de forma particular 2,4-TDA y 2,6-TDA y mezclas de las mismas.

35

Las aminas de partida se vaporizan 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 201 a 500, con especial preferencia de 250 °C a 450 °C y se diluyen dado el caso con un gas inerte como N₂, He, Ar o con los vapores de un disolvente inerte, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos dado el caso con sustitución de halógeno como, por ejemplo, clorobenceno u o-diclorobenceno, alimentándose al espacio de reacción.

40

La vaporización de las aminas de partida se puede realizar en todos los equipos de vaporización conocidos, se prefieren sistemas de vaporización en los que se conduce una menor energía con un mayor índice de revoluciones por un vaporizador de película delgada, a este respecto para la minimización de la carga térmica de las aminas de partida del proceso de vaporización – como se citó anteriormente- se soporta dado el caso con alimentación de gas inerte y/o de vapor de un disolvente inerte. Las aminas en forma de vapor pueden contener también proporciones de gotas no vaporizadas de aminas (aerosol). Preferiblemente las aminas en forma de vapor no contienen sin embargo esencialmente gotas de aminas no vaporizadas, 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, presentándose en la forma de gotas no vaporizadas y la parte restante de la amina se encuentra en forma de vapor. Con muy especial preferencia las aminas en forma de vapor no contienen gotas de amina no vaporizadas. De acuerdo con la invención se diluye tras la vaporización la amina en forma de vapor dado el caso con gases inertes o vapores de disolventes inertes, llevándose por un post-calentador a la temperatura de uso deseada.

45
50

Adicionalmente se realiza la vaporización y sobrecalentamiento de las aminas de partida preferiblemente en varias etapas, para evitar gotas no vaporizadas en la corriente de amina en forma de vapor. De forma particular se incluye preferiblemente múltiples etapas de vaporización, en las que entre los sistemas de vaporización y sobrecalentamiento se incluyen separadores de gotas y/o los equipos de vaporización también poseen la función de un separador de gotas. Separadores de gotas adecuados se describen, por ejemplo, en "Droplet Separation", A. Bürkholz, editorial VCH, Weinheim - Nueva York - Basilea - Cambridge, 1989. Son especialmente preferidos separadores de gotas que provocan una pequeña pérdida de presión. Con muy especial preferencia se lleva la amina vaporizada por un post-calentador hasta la temperatura de uso deseada, que también funciona como separador de gotas. De forma particularmente preferida este post-calentador presenta una salida de líquido para asegurar el vaciado continuo del separador. Mediante la generación de una corriente de amina de salida en forma de vapor esencialmente libre de gotas antes de la entrada al reactor se aumenta claramente el tiempo de funcionamiento del reactor.

En el procedimiento de acuerdo con la invención es ventajoso usar fosgeno en exceso en relación a los grupos amino. Normalmente se encuentra una relación molar de fosgeno a grupos amino de 1,1:1 a 20:1, preferiblemente de 1,2:1 a 5:1. También el fosgeno se calienta a temperaturas de 200 °C a 600 °C y dado el caso se diluye con un gas inerte como N₂, 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, alimentándose al espacio de reacción.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de modo que los reactantes calentados separados se introducen en al menos un espacio de reacción, se mezclan y se hacen reaccionar contemplando tiempos de reacción adecuados en realización adiabática de la reacción. A continuación se condensa mediante enfriamiento de la corriente de gas el isocianato, realizándose el enfriamiento hasta una temperatura por encima de la temperatura de degradación del cloruro de ácido carbamídico correspondiente, por ejemplo, cloruro de ácido toluilendiamínico en el caso de TDA.

El tiempo de residencia necesario para la reacción de los grupos amina con el fosgeno dando isocianato se encuentra entre 0,05 y 15 segundos, en función del tipo de amina usada, de la temperatura de partida, del aumento de temperatura adiabático en el espacio de reacción, de la relación molar de amina y fosgeno usados y de una eventual dilución de los reactantes con gases inertes.

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

Dentro de estas reacciones químicas deben procurarse espectros de tiempo de contacto muy estrechos así como la mezcla más homogénea posible de los reactantes así como también de la otra reacción. A este respecto se realiza la otra reacción preferiblemente sin remezclado, lo que provocaría un ensanchamiento del abanico de tiempo de contacto y con ello una formación multiplicada de productos secundarios y subproductos no deseados.

En la realización práctica del procedimiento puede tener lugar una desviación del tiempo de contacto promedio del tiempo necesario de mezcla de los reactantes. En tanto los reactantes no se mezclen de forma homogénea, están presentes en el reactor en volúmenes no mezclados o parcialmente mezclados, en los que no se realiza ni contacto ni contacto completo alguno de los reactantes. La mezcla de los reactantes debe realizarse por tanto preferiblemente en el periodo de tiempo de 0,01 a 0,3 segundos hasta un grado de segregación de al menos 10⁻¹. El grado de segregación es una medida de lo incompleto de la mezcla (véase, por ejemplo, Chem.-Ing.-Techn. 44, (1972), página 1051 y siguientes; Appl.Sci.Res.(The Hague) A3 (1953), página 279).

En principio se conocen los procedimientos para la realización de tiempos de mezcla más cortos. Son adecuados, por ejemplo, equipos de mezcla o zonas de mezcla con órganos de mezcla móviles o estáticos o boquillas. Se prefieren mezcladores estáticos como se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A-1 362 847, EP-A-1 526 129 o EP-A- 1 555 258.

Después de la mezcla de los componentes de reacción fluye la mezcla de reacción por el espacio de reacción. A este respecto ni la zona de mezcla ni el espacio de reacción subsiguiente a la misma presentan superficies calientes, que puedan dar pie a una carga térmica con la consecuencia de reacciones secundarias como formación de isocianurato o carbodiimida, o superficies frías, que den pie a una condensación con la consecuencia de depósitos. Los componentes se hacen reaccionar adiabáticamente, a este respecto se regula el aumento de la temperatura adiabática en el reactor solo con las temperaturas, composiciones y dosificaciones relativas de las corrientes de materiales de partida así como el tiempo de residencia en el reactor.

El flujo corriente del espacio de reacción debe realizarse preferiblemente en forma de una corriente de flujo de tapón que se acerque al 90 %, de modo presenten todas las partes del volumen de la corriente aproximadamente el mismo tiempo de corriente, con lo que se realiza una amplitud lo menos extensa posible de la distribución del tiempo de contacto entre los componentes de reacción. El grado de realización del flujo de tapón ideal (con una desviación promedio del tiempo de residencia promedio = 0) se describe en la técnica de corriente mediante el número de Bodenstein Bo (Fitzer, Techn. Chemie, Springer 1989, páginas 288-295). Preferiblemente el número de Bodenstein en el procedimiento de acuerdo con la invención es de al menos 10, preferiblemente mayor de 100, con especial preferencia mayor de 250.

Después de la reacción de fosgenación realizada en el espacio de reacción se libera del isocianato formado en la etapa c) la mezcla en forma de gas que abandona en continuo el espacio de reacción, que comprende preferiblemente al menos un isocianato, fosgeno y cloruro de hidrógeno. Esto puede realizarse, por ejemplo, en una única etapa mediante condensación selectiva en un disolvente inerte, como se recomendó ya para otras fosgenaciones en fase gaseosa (documento EP-A-0 749 958).

Preferiblemente se realiza la condensación de modo que en la mezcla de gas que abandona el espacio de reacción se pulverizan una o varias corrientes de líquido adecuadas (líquidos de desactivación). De este modo, tal como se describe en el documento EP-A-1 403 248, se puede llevar a cabo un enfriamiento rápido de la mezcla de gas sin el uso de superficies frías. Independientemente del tipo de enfriamiento seleccionado se selecciona preferiblemente la temperatura de la zona de enfriamiento de modo que por una parte se encuentra por encima de la temperatura de degradación del cloruro de ácido carbámico correspondiente al isocianato y por otro lado condensan el isocianato y dado el caso el disolvente usado en la corriente de vapor de amina y/o corriente de fosgeno como diluyente o bien se disuelven en el disolvente, mientras que el fosgeno en exceso, cloruro de hidrógeno y dado el caso gas inerte usado como diluyente transitan las etapas de condensación o desactivación. Para la obtención selectiva del isocianato a partir de la mezcla que abandona el espacio de reacción en forma de gas son especialmente adecuados disolventes mantenidos 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 este intervalo de temperatura o mezclas del isocianato con clorobenceno y/o diclorobenceno.

La generación de la corriente esencial para el procedimiento de acuerdo con la invención de la mezcla de reacción en forma de gas como corriente con flujo de tapón sin retromezcla esencial partiendo de la zona de mezcla por el espacio de reacción se asegura mediante una caída de presión entre los conductos de materiales de partida a la zona de mezcla por una parte y a la salida de la etapa de condensación o de desactivación por otra parte. En general la presión absoluta se encuentra en las conducciones a la zona de mezcla en 20 kPa (200 mbar) a 300 kPa (3000 mbar) y aguas abajo de la etapa de condensación o desactivación de 15 kPa (150 mbar) a 250 kPa (2500 mbar). Es esencial sin embargo el mantenimiento de una diferencia de presión a fin de asegurar la corriente correcta citada.

La mezcla de gas que abandona la etapa de condensación o de desactivación se libera en la etapa d) en un lavado de gas conectado posteriormente con un líquido de lavado adecuado de isocianato residual, a continuación se libera de forma conocida del fosgeno en exceso. Esto puede realizarse mediante un enfriamiento, absorción en un disolvente inerte (por ejemplo, clorobenceno o diclorobenceno) o mediante adsorción e hidrólisis en carbono activo. El cloruro de hidrógeno gas que fluye por la etapa de recuperación de fosgeno se puede reciclar de una forma conocida para la recuperación del cloro que se requiere para la síntesis de fosgeno. El líquido de lavado que se genera en la etapa d) tras su uso para el lavado de gas se usa preferiblemente como líquido desactivante para el enfriamiento de la mezcla de gas que sale del reactor tubular en la etapa c).

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

Ejemplos:

Ejemplo 1 "Fosgenación no adiabática de TDA" (no de acuerdo con la invención):

Se vaporizan 20 kg/h de una mezcla compuesta de 2,4- y 2,6-toluilendiamina en la relación de peso de 80 % a 20 % y se conducen en forma de gas con 400 °C a un reactor tubular. Al mismo tiempo se calientan en paralelo a esto 100 kg/h de fosgeno en forma de gas a 310 °C y se alimenta igualmente al reactor tubular. Las corrientes se pulverizan mediante una boquilla a la zona de mezcla y se mezcla y separa en el espacio de reacción. Se aísla la zona de mezcla para evitar pérdidas de calor antes y durante la mezcla. El espacio de reacción no está aislado térmicamente y se enfría mediante irradiación térmica. La conducción de reacción es no adiabática. La mezcla de gas que abandona el reactor tubular después de 2,2 segundos presenta una temperatura final de 380 °C y se enfría mediante pulverización de orto-diclorobenceno y se condensa el isocianato formado y se lava así mismo a continuación se procesa por destilación según procedimientos conocidos. La diferencia de presión entre la presión en la alimentación

de TDA y la etapa de condensación es de 20 kPa (200 mbar), para conseguir una corriente de gas dirigida desde las conducciones a la zona de mezcla hasta la etapa de condensación. Después de 96 h de tiempo de reacción aumenta la presión en la alimentación de TDA fuertemente, ya que el espacio de reacción en el reactor tubular se estrecha debido a los depósitos formados en la reacción en las paredes del tubo. La formación de los depósitos se atribuye a fuerte formación de productos secundarios. Por tanto el ensayo se debe interrumpir.

Ejemplo 2 "fosgenación adiabática de TDA (de acuerdo con la invención):

Se vaporizan 20,5 kmol/h de una mezcla constituida por 2,4 y 2,6-toluilendiamina en relación de peso de 80 % a 20 % junto con 500 kg/h de nitrógeno y se alimenta en forma de gas a un reactor tubular con una temperatura de 320 °C. Al mismo tiempo se calientan en paralelo a esto 182 kmol/h de fosgeno en forma de gas junto con 1000 kg/h de orto-diclorobenceno a 360 °C y se alimenta igualmente al reactor tubular. Las corrientes se pulverizan mediante una boquilla a la zona de mezcla y se mezcla y se introduce al espacio de reacción. Las zonas de mezcla y el espacio de reacción están aislados térmicamente, de modo que no tiene lugar una entrada de calor adicional por calentamiento ni una retirada de calor mediante enfriamiento externo o irradiación térmica. La reacción se lleva a cabo por tanto en condiciones adiabáticas. Se mide una temperatura final de 405 °C mediante termómetro de apoyo a la salida del espacio de reacción. La mezcla de gas que abandona el espacio de reacción después de 5,5 segundos se enfría mediante pulverización de orto-diclorobenceno y se condensa y lava el isocianato formado así mismo se procesa por destilación a continuación según procedimientos conocidos. La diferencia de presión entre la presión en la alimentación de TDA y la etapa de condensación es de 6 kPa (60 mbar), para conseguir una corriente de gas dirigida desde las conducciones a la zona de mezcla hasta la etapa de condensación. También después de 720 h de tiempo de reacción no se mide aumento alguno de la diferencia de presión, lo que indica una reacción sin formación de depósitos. Una inspección del espacio de reacción no muestra así mismo indicios de una formación de residuos.

Ejemplo 3 "fosgenación adiabática de IPDA" (de acuerdo con la invención)

Se vaporizan 17,6 kmol/h de isoforondiamina junto con 42 kg/h de nitrógeno y se alimenta sobrecalentado a una temperatura de 300 °C en forma de gas a un reactor tubular. Al mismo tiempo se calienta en paralelo a esto 64 kmol/h de fosgeno en forma de gas a 300 °C y se alimenta igualmente al reactor tubular. Las corrientes se mezclan dentro de un tiempo de mezcla de 0,02 segundos y se introducen al espacio de reacción. La zona de mezcla y el espacio de reacción están aislados térmicamente, de modo que no tiene lugar ni una entrada de calor adicional mediante calentamiento ni una salida de calor por enfriamiento externo o irradiación térmica. La reacción se lleva a cabo por tanto en condiciones adiabáticas. Se mide una temperatura final de 450 °C mediante termómetro de apoyo a la salida del espacio de reacción. La mezcla de gas que abandona el espacio de reacción después de 0,1 s se enfría mediante pulverización de monoclorobenceno y se condensa y lava el isocianato formado y a continuación se procesa por destilación según procedimientos conocidos. La diferencia de presión entre la presión en la conducción de IPDA y la etapa de condensación llega a 20 kPa (200 mbar), y la diferencia de presión entre la alimentación de fosgeno y la etapa de condensación 4 kPa (40 mbar), para conseguir una corriente de gas dirigida desde las conducciones a la zona de mezcla hasta la etapa de condensación. No se observa tampoco después de 1000 h de tiempo de reacción aumento de presión alguno. En la inspección subsiguiente del espacio de reacción no se encuentran depósitos de residuos dignos de mención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de isocianatos mediante reacción de aminas primarias correspondientes con fosgeno, en el que las aminas primarias se vaporizan y tras la vaporización las aminas en forma de vapor se llevan mediante un post-calentador a la temperatura de uso, **caracterizado porque** el fosgeno y las aminas primarias se hacen reaccionar por encima de la temperatura de ebullición de las aminas dentro de un tiempo de contacto promedio de 0,05 a 15 segundos, llevándose a cabo la reacción adiabáticamente.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el isocianato se condensa a continuación mediante enfriamiento de la corriente de gas, realizándose el enfriamiento hasta una temperatura por encima de la temperatura de degradación del cloruro de ácido carbamídico correspondiente, y a continuación se libera la mezcla de gas del fosgeno en exceso, y a continuación se recicla el cloruro de hidrógeno gaseoso para la recuperación del cloro requerido para la síntesis de fosgeno.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que las aminas se vaporizan antes de la reacción y, dado el caso se diluyen con un gas inerte o con los vapores de un disolvente inerte, se calientan a temperaturas de 200 a 600 °C, conteniendo las aminas vaporizadas como máximo el 0,5 % en peso de gotas de amina no vaporizada, referido al peso total de la amina.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque**
- a) se separan las aminas en forma de vapor, dado el caso diluidas con un gas inerte o con los vapores de un disolvente inerte, y fosgeno, se calientan a temperaturas de 200 a 600 °C y a continuación se mezclan,
- b) se conduce la mezcla de reacción generada en la etapa a) evitando la retromezcla en continuo a través de un espacio de reacción y se hace reaccionar ahí adiabáticamente dentro de un tiempo de contacto promedio de 0,05 a 15 segundos.
- c) se enfría la mezcla de gas que sale de la cámara de reacción hasta la condensación del isocianato formado, manteniéndose la temperatura por encima de la temperatura de degradación de los cloruros de ácido carbamídico correspondientes a las aminas reaccionadas, y
- d) se separa el isocianato no condensado de la mezcla de gas mediante lavado con un líquido de lavado.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** se conduce en la etapa b) la mezcla de reacción generada en la etapa a) a través de un espacio de reacción, que presenta una geometría simétrica rotacional con una superficie en sección transversal atravesada por un flujo constante o creciente en la dirección de la corriente de la mezcla de gas.
6. Procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, **caracterizado porque** se conduce en la etapa b) la mezcla de reacción generada en la etapa a) a través de un espacio de reacción, que presentan en la dirección del flujo tramos de superficie de sección transversal constante y creciente.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado porque** la mezcla de gas que sale del espacio de reacción comprende al menos un isocianato, fosgeno y cloruro de hidrógeno y se enfría en la etapa c) mediante pulverización de al menos una corriente de líquido en la mezcla de gas.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** para el enfriamiento de la mezcla de gas que sale del espacio de reacción en la etapa c) se usa al menos parcialmente el líquido de lavado que se obtiene en la etapa d) tras su uso para el lavado de gas.
9. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** para el enfriamiento de la mezcla de gas que sale del espacio de reacción en la etapa c) se usa al menos parcialmente la mezcla que se obtiene en la etapa c) tras condensación.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** los isocianatos son toluilendiisocianato, metilendifenildiisocianato, dicitlohexilmetanodiisocianato, hexametilendiisocianato y/o isoforondiisocianato.

11. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado porque** las aminas vaporizadas no contienen gotas de amina no vaporizada.