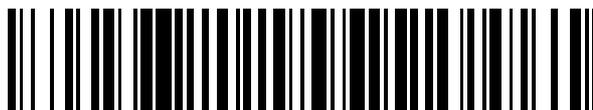


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 840**

51 Int. Cl.:

C07C 263/10 (2006.01)

C07C 265/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2011 E 11707672 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.09.2014 EP 2547652**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de isocianatos**

30 Prioridad:

18.03.2010 EP 10156944

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

18.11.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEHR, VANESSA, SIMONE y
MATTKE, TORSTEN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 522 840 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

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de isocianatos que comprende (a) la reacción de al menos una amina con fosgeno en fase gas en una zona de reacción y (b) la subsiguiente refrigeración de los gases de reacción en una zona de refrigeración mediante refrigeración indirecta, conduciéndose el medio refrigerante que absorbe el calor de los gases de reacción al menos en la región de la máxima temperatura en la zona de refrigeración a contracorriente con respecto a la corriente de producto.

10 Los isocianatos, en particular diisocianatos, se preparan sobre todo mediante fosgenación de las correspondientes aminas. La fosgenación se puede llevar a cabo tanto en fase líquida como en fase gas. La fosgenación en fase gas presenta una serie de ventajas en la puesta en práctica técnica frente a la fosgenación en fase líquida, en particular una mayor selectividad, una menor retención de fosgeno tóxico así como menores costes de inversión y energía.

15 La fosgenación de aminas para dar isocianatos en fase gas en sí es conocida, por ejemplo, por los documentos EP-A 570 799, EP-A 749 958 y EP-A 1 078 918. A este respecto se evapora una corriente de reactante que contiene amina y una que contiene fosgeno, siempre que no estén presentes ya en fase gas, y se llevan a la temperatura de reacción de la fosgenación en fase gas, por ejemplo, de aproximadamente 300 a 400 °C. La facilitación del calor de alta temperatura según los procedimientos conocidos es de costes muy elevados.

20 La corriente de producto gaseosa se tiene que refrigerar después de la reacción. Por el estado de la técnica es sabido que la refrigeración de los gases de reacción se tiene que realizar rápidamente para evitar, en la medida de lo posible, la formación de productos secuenciales indeseados. Para esto, en el estado de la técnica se emplea sobre todo el denominado enfriamiento brusco (quenching). En el enfriamiento brusco la refrigeración se realiza mediante contacto directo con un líquido refrigerante que se pulveriza preferentemente en la corriente de los gases de reacción calientes, tal como se describe, por ejemplo, en el documento EP-A 1 403 248. Con ello se garantiza un enfriamiento rápido, es decir, un tiempo de refrigeración corto, de tal manera que se puede evitar sustancialmente la formación indeseada de productos secuenciales.

25 Por el documento EP-A 1 935 875 se conoce, por ejemplo, un procedimiento para la preparación de isocianatos en fase gas en el que, para la terminación de la reacción, la mezcla de reacción se extrae del espacio de reacción conduciéndose a través de un tramo de refrigeración en el que se inyectan líquidos a través de toberas, de tal manera que se realiza una refrigeración directa de los gases de reacción. La refrigeración indirecta mediante cambiadores de calor de acuerdo con esta solicitud publicada de patente a causa de la mala transmisión de calor es desventajosa y, además, conduce a la formación de incrustaciones de sólidos sobre las superficies relativamente frías de los cambiadores de calor mediante reacciones secundarias de la mezcla de gases sobre estas superficies. Para evitar estas desventajas, el documento EP-A 1 935 875 propone la refrigeración directa mediante enfriamiento brusco.

35 No obstante, de acuerdo con los procedimientos de refrigeración conocidos por el estado de la técnica, como consecuencia de la rápida refrigeración de los gases de reacción y las elevadas diferencias de temperatura con respecto al medio que absorbe calor, en particular durante el enfriamiento brusco, frecuentemente se produce una formación indeseada de aerosol. Los aerosoles formados solo se pueden volver a separar con dificultad mediante procedimientos técnicos convencionales y aumentan la complejidad del posterior tratamiento para la purificación de los componentes individuales.

40 Además, el calor de escape que se absorbe en los procedimientos de refrigeración directos del estado de la técnica mediante calentamiento o evaporación de líquido de enfriamiento brusco se puede aprovechar solo en un nivel de temperaturas más bajo. Si se emplean transmisores de calor indirectos, entonces es posible en principio un aprovechamiento adicional del calor de escape. En este caso sería deseable calentar el medio caloportador que absorbe el calor hasta que se alcance un alto nivel de temperatura que, de forma ideal, se corresponde completa o aproximadamente con la temperatura de las corrientes de reactantes empleadas en la zona de reacción o con la temperatura de evaporación de uno o varios reactantes. Por ello, el calor se podría almacenar en un elevado nivel de temperatura. Esto posibilita emplear de nuevo universalmente el calor de escape en el proceso.

50 Por tanto, el objetivo de la invención era poner a disposición un procedimiento para la preparación de mono- y/o diisocianatos mediante fosgenación en fase gas de las correspondientes aminas que no presentase, o en un menor alcance, las desventajas que se han mencionado anteriormente.

En particular debía evitarse la formación de productos secuenciales. Además, la energía transmitida al medio refrigerante se debía mantener en un nivel de temperatura lo más elevado posible. Además, se debía evitar la formación de aerosoles en la zona de refrigeración.

55 Los objetivos que se han mencionado anteriormente se consiguen mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Se pueden obtener formas de realización preferentes de las reivindicaciones y de la siguiente descripción. Las combinaciones de formas de realización preferentes no se apartan del alcance de la presente invención.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de isocianatos comprende al menos las siguientes etapas:

- (a) la reacción de al menos una amina con fosgeno en fase gas en una zona de reacción y
 (b) la refrigeración posterior de los gases de reacción en una zona de refrigeración mediante refrigeración indirecta, conduciéndose el medio refrigerante que absorbe el calor de los gases de reacción al menos en la región de la máxima temperatura en la zona de refrigeración a contracorriente con respecto a la corriente de producto.

Las etapas individuales del procedimiento de acuerdo con la invención se explican a continuación.

Etapas (a)

- Por zona de reacción se ha de entender la región en el interior del reactor en la que se desarrolla la reacción de acuerdo con la etapa (a). La región o el punto en la que o en el que ha terminado sustancialmente la reacción de los compuestos de partida y productos intermedios de acuerdo con la presente estequiometría y cinética de reacción identifica el final de la zona de reacción (espacialmente) y el final de la reacción (en cuanto a técnica de reacción). La reacción de los compuestos de partida esencialmente ha terminado cuando ha terminado la formación de al menos el 90 % en peso, preferentemente al menos el 95 % en peso, en particular al menos el 99 % en peso del isocianato preparado con el procedimiento o los correspondientes cloruros de carbamoilo.

- En el marco del procedimiento de acuerdo con la invención la reacción de fosgeno con al menos una amina se realiza en fase gas. El experto sabe que la formación de los isocianatos se desarrolla a través de productos intermedios. A este respecto, son productos intermedios, por ejemplo, los cloruros de monoamino-monocarbamoilo formados a partir de las diaminas, cloruros de dicarbamoilo, monoamino-monoisocianatos y cloruros de monoisocianatomono-carbamoilo, así como los clorhidratos de los compuestos amino.

- Por reacción en fase gas se ha de entender que los reactantes y productos intermedios en el estado gaseoso reaccionan entre sí y en el transcurso de la reacción, durante el paso a través de la zona de reacción, permanecen en al menos el 95 % en peso, preferentemente en al menos el 98 % en peso, de forma particularmente preferente en al menos el 99 % en peso, de forma muy particularmente preferente en al menos el 99,5 % en peso, en particular en al menos el 99,9 % en peso en fase gas.

- La invención además en sí no está limitada en relación con la realización concreta de la reacción de aminas con fosgeno en fase gas (etapa a). El experto conoce bien realizaciones correspondientes de la reacción de aminas con fosgeno en fase gas de acuerdo con la etapa (a) y están descritas, por ejemplo, en el documento EP-A 2 062 876 y en los documentos citados en el mismo. La presente invención, por tanto, se puede integrar en procedimientos conocidos para la preparación de isocianatos mediante fosgenación de aminas en fase gas.

- Se describen realizaciones preferentes de la reacción de acuerdo con la invención de acuerdo con la etapa (a), por ejemplo, en los documentos WO 2009/027232, WO 2009/037179, WO 2008/086922, EP-A 09167604.9, WO 2010/010135 y WO 2009/027234, a cuyo contenido por la presente se hace referencia expresamente, habiéndose de reemplazar, respectivamente, la refrigeración descrita en los documentos mencionados por la refrigeración de acuerdo con la invención (b).

- Preferentemente, la reacción de las aminas, en particular diaminas, se lleva a cabo con fosgeno en exceso estequiométrico, de tal manera que las aminas se emplean en defecto estequiométrico en relación con el fosgeno. Habitualmente existe una proporción molar de fosgeno a grupos amino reactivos de 1,1:1 a 20:1, preferentemente de 1,2:1 a 10:1.

- La corriente de reactante que contiene aminas contiene las aminas correspondientes al producto objetivo isocianato deseado. Para el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden emplear aquellas aminas para la reacción que da los correspondientes isocianatos, que preferentemente se puedan traspasar a la fase gas sin descomposición sustancial, es decir, en al menos el 95 % en peso sin descomponer, preferentemente en al menos el 98, de forma particularmente preferente en al menos el 99, de forma muy particularmente preferente en al menos el 99,5, en particular en al menos 99,8, especialmente en al menos el 99,9 e incluso en al menos el 99,95 % en peso sin descomponer. Se pueden emplear aminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, preferentemente aminas alifáticas o aromáticas. Como aminas se prefieren las diaminas. Por consiguiente, los isocianatos que se pueden preparar con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser isocianatos aromáticos, cicloalifáticos o alifáticos, prefiriéndose los diisocianatos.

- Se prefieren en especial aminas, en particular diaminas, a base de hidrocarburos aromáticos con 6 a 18 átomos de carbonos así como aquellas a base de hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 18 átomos de carbono. Las aminas (ciclo)alifáticas preferentes se derivan de los isocianatos (ciclo)alifáticos indicados a continuación. Isocianatos (ciclo)alifáticos en el marco de la presente solicitud se refiere, de manera abreviada, a isocianatos cicloalifáticos y/o alifáticos. A continuación se hace referencia a los isocianatos obtenibles preferentemente. Las aminas empleadas de forma preferente correspondientemente de acuerdo con la presente invención son aquellas que se derivan, mediante la sustitución de los grupos isocianatos por grupos amino primarios, de los isocianatos mencionados a continuación.

Son isocianatos cicloalifáticos aquellos que contienen al menos un sistema de anillo cicloalifático.

Son isocianatos alifáticos aquellos que presentan exclusivamente grupos isocianato que están unidos a cadenas lineales o ramificadas. Estos pueden contener también sistemas de anillo aromáticos, siempre que a los mismos no estén unidos grupos isocianato.

- 5 Son isocianatos aromáticos aquellos que presentan al menos un grupo isocianato unido a al menos un sistema de anillo aromático.

10 Los isocianatos aromáticos preferentes contienen de 6 a 20 átomos de C. En particular se prefiere el metilendi(fenilisocianato) monomérico, denominado también diisocianatodifenilmetano y abreviado con MDI, en particular, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano y/o 2,2'-diisocianatodifenilmetano, así como 2,4- y/o 2,6-toluidiisocianato (TDI) y naftildiisocianato (NDI).

15 Los diisocianatos (ciclo)alifáticos preferentes son los isocianatos alifáticos tetrametilendiisocianato, pentametilendiisocianato (1,5-diisocianatopentano), hexametilendiisocianato (1,6-diisocianatohexano), 2-metilpentan-1,5-diisocianato, 1,8-octametilendiisocianato, 1,10-decametilendiisocianato, 1,12-dodecametilendiisocianato, 1,14-tetradecametilendiisocianato, derivados del diisocianato de lisina, tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), trimetilhexanodiisocianato o tetrametilhexanodiisocianato, así como mezclas de isómeros 3 (o 4), 8 (o 9)-bis(isocianatometil)-tríciclo-[5.2.1.0^{2,6}] decano, así como los diisocianatos cicloalifáticos 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (isoforonadiisocianato), 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 2,4-, o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano.

- 20 Se prefieren especialmente 1,6-diisocianatohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano, 4,4'-di(isocianatociclohexil)metano y mezclas de isómeros de toluidiisocianato.

25 Además de los diisocianatos, con el procedimiento de acuerdo con la invención en principio se pueden obtener también monoisocianatos con un grupo isocianato o isocianatos superiores con, como media, más de 2 grupos isocianato. Para esto son adecuados, por ejemplo, triisocianatos tales como triisocianatononano, 2,4,6-triisocianatotolueno, trifenilmetanotriisocianato o 2,4,4'-triisocianatodifeniléter o las mezclas de di-, tri- y poliisocianatos superiores que se obtienen, por ejemplo, mediante fosgenación de condensados correspondientes de anilina/formaldehído y que representan polifenilpoliisocianatos que presentan puentes de metilo.

30 El feniliisocianato representa un monoisocianato preferente. Sin embargo, se prefiere la preparación de diisocianatos. En el marco de la presente invención se obtiene de forma muy particularmente preferente toluidiisocianato (TDI), en particular 2,4- y/o 2,6-toluidiisocianato.

35 En la fosgenación en fase gas se ha de pretender que todos los compuestos que aparecen en el transcurso de la reacción, es decir, reactantes (amina y fosgeno), productos intermedios (en particular los cloruros de mono- y dicarbamoilo que se producen de forma intermedia), productos finales (isocianato, cloruro de hidrógeno), así como eventualmente medio inerte añadido mediante dosificación permanezcan, en las condiciones de reacción, dentro de la al menos una zona de reacción en fase gas. Preferentemente, los reactantes, los compuestos inertes o la mezcla de reactante-gas inerte están presentes ya delante de la zona de reacción por completo en fase gaseosa. Esto significa que la corriente de gas no contiene ninguna gota de amina no evaporada y se evitan procesos de condensación en el recorrido entre evaporación y tobera de mezcla hasta la terminación de la zona de reacción mediante medidas adecuadas.

40 Se puede evitar una formación de gotas, en particular, mediante sobrecalentamiento de las corrientes y otras medidas técnicas conocidas por el experto para impedir la condensación en puntos fríos. De forma particularmente preferente, los reactantes o mezclas de reactante-gas inerte ya están sobrecalentados delante de la zona de reacción. Sobrecalentado significa que las mezclas de reactantes se sobrecalientan por encima del punto de ebullición resultante a la respectiva presión. Este sobrecalentamiento se realiza a temperaturas que se encuentran en el intervalo indicado para la zona de reacción.

Si los reactantes o los productos intermedios formados en el transcurso de la reacción o los productos objetivo se depositan de la fase gas, por ejemplo, en la pared del reactor o en otras piezas constructivas de aparatos, entonces mediante estas deposiciones se puede cambiar de forma indeseada la transmisión de calor o el flujo a través de las piezas constructivas afectadas.

50 La amina presenta al comienzo de la etapa (a) preferentemente una temperatura en el intervalo de 200 a 450 °C. A este respecto, la presión de la amina añadida preferentemente se encuentra en el intervalo entre 0,005 y 0,5 MPa (0,05 y 5 bar) absoluto. La temperatura del fosgeno añadido se encuentra, preferentemente, en el intervalo de 250 a 450 °C. Para esto se calienta el fosgeno habitualmente antes de la adición de la forma conocida por el experto. De forma particularmente preferente, las dos corrientes de reactante, es decir, la corriente de reactante que contiene la amina así como la corriente de reactante que contiene fosgeno se precalientan a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 300 a 450 °C y, por tanto, se emplean en la etapa (a) a esta temperatura.

Anteriormente a la etapa (a) se realiza, preferentemente, la mezcla de al menos una corriente que contiene fosgeno gaseoso con al menos una corriente que contiene amina gaseosa y, a continuación, de acuerdo con la etapa (a) la conversión de esta mezcla a una temperatura de 200 a 600 °C en la al menos una zona de reacción.

5 El calentamiento de la corriente de reactante que contiene amina a temperatura de reacción se puede realizar en varios pasos. A este respecto se pueden emplear distintas fuentes de calor. Como fuentes de calor están disponibles fuentes habituales, tales como vapor, calentamiento eléctrico y gases de combustión. Además se puede aprovechar el calor absorbido por el medio refrigerante en el marco de la etapa (b) ventajosamente, al menos en parte, para la transmisión de calor indirecta a al menos una corriente de reactante de la reacción de acuerdo con la etapa (a), en particular a la corriente de reactante que contiene amina.

10 La transferencia del calor a la corriente de reactante que contiene amina se realiza, fundamentalmente, mediante transmisión indirecta de calor. Eventualmente está instalado un circuito de caloportador independiente entre la fuente de calor y la corriente de reactante que contiene amina. Como caloportador son adecuadas masas fundidas salinas u otros caloportadores de alta temperatura.

15 El calentamiento de la corriente de reactante que contiene amina comprende esencialmente un calentamiento hasta la temperatura de ebullición de la corriente de reactante que contiene amina, su evaporación y sobrecalentamiento a la temperatura de entrada deseada en la zona de reacción. Cada una de estas tres etapas se puede llevar a cabo en uno o varios aparatos con fuentes de calor idénticas o distintas.

20 En una forma de realización preferente se realiza en uno o varios aparatos un calentamiento de la corriente de reactante que contiene amina con vapor hasta cerca de la temperatura de condensación del vapor o la temperatura de entrada de vapor. La cantidad de calor que eventualmente falta hasta la temperatura de entrada deseada en la zona de reacción, que se necesita para el sobrecalentamiento y eventualmente evaporación (o calentamiento hasta la temperatura de evaporación), preferentemente se facilita por el calor absorbido por el medio refrigerante en el marco de la etapa (b), eventualmente complementado con calor de calentamiento eléctrico o gases de combustión. Esto, a su vez, se puede realizar en un único o en varios aparatos.

25 Para el precalentamiento de las corrientes de reactante se consideran los tipos de aparatos conocidos por el experto. Para el precalentamiento o sobrecalentamiento se pueden emplear, en particular, cambiadores de calor de haz de tubos, cambiadores de calor de placas y cambiadores de calor análogos conocidos por el experto.

30 La evaporación se puede llevar a cabo en tipos de evaporador habituales tales como evaporadores de recirculación, equipos de evaporación molecular por gravedad, evaporadores Kestner, evaporadores de lámina delgada, mili- o microevaporadores. Para evitar descomposiciones, la evaporación se puede llevar a cabo a presiones menores y, por tanto, temperaturas de ebullición menores. Una compresión, eventualmente requerida, a la presión de reacción se puede realizar mediante construcciones adecuadas de compresor o mediante empleo de una tobera eyectora como equipo de mezcla.

35 Para la corriente de reactante que contiene fosgeno se aplica esencialmente lo escrito anteriormente para la corriente de reactante que contiene amina. Sin embargo, puede ser que la corriente de fosgeno puesta a disposición ya esté presente de forma gaseosa y, por tanto, se prescindiera de una evaporación. En ciertas circunstancias, una corriente de reactante líquida que contiene fosgeno puede contener todavía partes de un disolvente de mayor punto de ebullición que en la zona de reacción son indeseados. En este caso se puede realizar una evaporación parcial de esta corriente de reactante, sirviendo la corriente de gas empobrecida en disolvente eventualmente sobrecalentada adicionalmente como corriente de reactante para la reacción. La corriente enriquecida en disolvente remanente se puede suministrar a un tratamiento adecuado.

40 Tanto la corriente de reactante que contiene fosgeno como la de amina pueden estar diluidas respectivamente con un gas inerte, es decir, en el marco de la presente invención se puede añadir mediante mezcla a la corriente de fosgeno y/o a la corriente de amina un medio inerte adicional. En el caso del medio inerte se trata de un medio que está presente a la temperatura de reacción de forma gaseosa en el espacio de reacción y esencialmente no reacciona con los compuestos que aparecen en el transcurso de la reacción o es estable en las condiciones de reacción. Se prefieren aquellos medios inertes que, en las condiciones de reacción, permanecen sin descomponer y sin reaccionar en al menos el 95 % en peso, preferentemente en al menos el 98, de forma particularmente en al menos el 99, de forma muy particularmente preferente en al menos 99,5 y en particular en al menos el 99,9 % en peso.

45 El medio inerte se mezcla por lo general antes de la reacción con la amina y/o el fosgeno o puede ser ya parte del fosgeno reconducido, pero se puede dosificar también por separado de las corrientes de reactante, por ejemplo directamente a la zona de reacción. Por ejemplo, se pueden usar nitrógeno, dióxido de carbono o monóxido de carbono, gases nobles tales como helio o argón, o compuestos aromáticos tales como tolueno o xileno o compuestos aromáticos clorados, tales como clorobenceno o diclorobenceno. Preferentemente se usa como medio inerte nitrógeno y/o clorobenceno.

55 En general se emplea el medio inerte en una cantidad de tal manera que la proporción de los volúmenes de gas de medio inerte a amina o a fosgeno es de más de 0,0001 a 30, preferentemente más de 0,001 a 15, de forma

particularmente preferente más de 0,001 a 5.

El suministro de fosgeno sobre la corriente que contiene fosgeno al espacio de reacción se puede realizar también de tal manera que en lugar de una única corriente que contiene fosgeno se suministren varias subcorrientes que contienen fosgeno. En un caso de este tipo, las subcorrientes que contienen fosgeno se suman hasta dar una corriente total que contiene fosgeno.

En una posible forma de realización, el fosgeno empleado o el fosgeno reconducido al proceso no se suministra directamente a la zona de reacción, sino en primer lugar a una purificación de fosgeno. Esto puede ser razonable en particular para separar allí trazas de cloro molecular, de tal manera que esta forma de realización es preferente en particular cuando el fosgeno obtenido de la síntesis de fosgeno contiene todavía trazas de cloro molecular (Cl_2), por ejemplo, con un contenido de más de 5 ppm, preferentemente más de 3 ppm, de forma particularmente preferente más de 1 ppm, de forma muy particularmente preferente más de 0,5 ppm y en particular con un contenido de más de 0,1 ppm.

La mezcla de los reactantes se realiza, preferentemente, en un dispositivo de mezcla que se caracteriza, preferentemente, por una elevada cizalla de las corrientes de reacción conducidas a través del dispositivo de mezcla. Preferentemente, como dispositivo de mezcla se usa un dispositivo de mezcla estático, tal como una tobera de mezcla que está antepuesta a la zona de reacción de acuerdo con la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención. De forma particularmente preferente se usa una tobera de mezcla.

La mezcla se puede realizar mediante diferentes medidas, en particular tal como se describe en los documentos EP-A 699 657, EP-A 1 319 655, columna 1, línea 54 a columna 2, línea 24 y columna 4, línea 16 a 40, EP-A 1 275 640, columna 3, línea 27 a columna 4, línea 5, EP-A 1 362 847, columna 2, línea 19 a columna 3, línea 51 y columna 4, línea 40 a columna 5, línea 12 y WO 2010/010135, a los que respectivamente se hace referencia expresamente en el ámbito de esta publicación.

Después de la mezcla en el dispositivo de mezcla, la mezcla gaseosa de fosgeno, amina y eventualmente medio inerte se conduce al reactor, comprendiendo el reactor la zona de reacción.

Por reactor se entiende el dispositivo técnico que contiene la zona de reacción. En el marco de la etapa (a) se consideran todos los reactores habituales conocidos por el estado de la técnica que son adecuados para la reacción de gas monofásica no catalítica, preferentemente para la reacción de gas monofásica no catalítica continua y que resisten las presiones requeridas. Son materiales adecuados para el contacto con la mezcla de reacción, por ejemplo, metales tales como acero, en particular acero aleado, tantalio, níquel, aleaciones de níquel, plata o cobre, vidrio, cerámica, esmalte o mezclas homogéneas o heterogéneas y piezas constructivas de los mismos. Preferentemente se usan reactores de acero. Las paredes del reactor pueden ser lisas o estar perfiladas. Como perfiles son adecuados por ejemplo, hendiduras u ondulaciones.

Son conocidos tipos constructivos correspondientes de reactor. Están descritos ejemplos de reactores adecuados en los documentos EP-B1 289 840, columna 3, línea 49 - columna 4, línea 25, EP-B1 593 334, WO 2004/026813, página 3, línea 24 - página 6, línea 10, en el documento WO 03/045900, página 3, línea 34 - página 6, línea 15, en el documento EP-A1 1 275 639, columna 4, línea 17 - columna 5, línea 17 y en el documento EP-B1 570 799, columna 2, línea 1 - columna 3, línea 42, a los que se hace referencia expresa respectivamente en el alcance de la presente divulgación. Se usan preferentemente reactores tubulares.

Asimismo es posible usar espacios de reacción esencialmente ortoédricos, preferentemente reactores de placas o espacios de reacción de placas. Un reactor de placas particularmente preferente presenta una proporción de anchura a altura de al menos 2 : 1, preferentemente al menos 3 : 1, de forma particularmente preferente al menos 5 : 1 y en particular al menos 10 : 1. El límite superior de la proporción de anchura a altura depende de la capacidad deseada del espacio de reacción y en principio no está limitada. Han resultado técnicamente razonables espacios de reacción con una proporción de anchura a altura de como máximo 5000 : 1, preferentemente 1000 : 1.

La reacción de fosgeno con amina en la zona de reacción se realiza a presiones absolutas de al menos 0,01 MPa (0,1 bar) a como mucho 2 MPa (20 bar), preferentemente de 0,05 MPa a 1 MPa (0,5 bar a 10 bar), de forma particularmente preferente de 0,07 MPa a 0,5 MPa (0,7 bar a 5 bar).

En una forma de realización preferente, el reactor está compuesto de un haz de reactores. En una posible forma de realización, en el caso de la unidad de mezcla no se tiene que tratar de un dispositivo independiente, más bien puede ser ventajoso integrar la unidad de mezcla en el reactor. Un ejemplo de una unidad integrada de unidad de mezcla y reactor lo representa un reactor tubular con toberas abridadas.

En la etapa (a) de acuerdo con la invención se selecciona la temperatura en la zona de reacción preferentemente de tal manera que se encuentra por encima de la temperatura de disociación de los clorhidratos de la diamina empleada, en relación con las relaciones de presión parcial existentes en el espacio de reacción. Dependiendo de la amina empleada y la presión ajustada resulta, habitualmente, una temperatura ventajosa en el espacio de reacción de más de 200 °C, preferentemente más de 260 °C y de forma particularmente preferente más de 300 °C. Por norma general, la temperatura asciende a hasta 600, preferentemente hasta 570 °C.

El tiempo de contacto medio de la mezcla de reacción en la etapa (a) de acuerdo con la invención en general se encuentra entre 0,001 segundos y menos de 5 segundos, preferentemente más de 0,01 segundos a menos de 4 segundos, de forma particularmente preferente de más de 0,02 segundos a menos de 3 segundos. Por tiempo de contacto medio se entiende el intervalo de tiempo desde el comienzo de la mezcla de los reactantes hasta el abandono de la zona de reacción a la zona de refrigeración. En una forma de realización preferente, el flujo en el procedimiento de acuerdo con la invención está caracterizado por un coeficiente de Bodenstein de más de 10, preferentemente de más de 100 y de forma particularmente preferente de más de 500.

En una forma de realización preferente, las dimensiones del reactor y los caudales se seleccionan de tal manera que existe un flujo turbulento, es decir, un flujo con un coeficiente de Reynolds de al menos 2300, preferentemente al menos 2700, para la mezcla de reacción, formándose el coeficiente de Reynolds con el diámetro hidráulico del espacio de reacción.

Preferentemente, los reactantes gaseosos atraviesan el espacio de reacción con un caudal de 3 a 400 metros/segundo, preferentemente de 10 a 250 metros/segundo. Gracias al flujo turbulento se describe un tiempo de permanencia estrecho con una reducida desviación típica de, la mayoría de las veces, no más del 6 %, tal como se describe en el documento EP-A 570 799 y un buen entremezclado. No son necesarias medidas tales como, por ejemplo, el estrechamiento descrito en el documento EP-A 593 334 que, además, tiende a obturación.

Para construir instalaciones de producción con una elevada capacidad de instalación, se pueden conectar en paralelo varios tipos de reactor. Son conocidos por el experto tipos correspondientes de reactor. El volumen de reacción, es decir, la zona de reacción en el reactor, se puede calentar a través de su superficie externa y la reacción se puede conducir de forma isotérmica. Pero la reacción se puede realizar también de forma adiabática. En la conducción adiabática de la reacción no tiene lugar ningún intercambio de calor con el entorno. Esto se puede realizar, en particular, mediante aislamiento térmico de la zona de reacción o de los tubos de reactor. Preferentemente, la reacción tiene lugar de forma adiabática. Sin embargo, son posibles también pasos intermedios de conducción de reacción idealmente adiabática e idealmente isotérmica, en los que el aislamiento que se ha mencionado anteriormente está realizado de tal manera que tiene lugar todavía parcialmente un intercambio de calor con el entorno u opcionalmente se aplica una calefacción acompañante para compensar las pérdidas de calor.

La reacción de acuerdo con la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente en un paso. Por esto se ha de entender que la mezcla y la reacción de los reactantes se realiza en una etapa dentro del intervalo de temperaturas deseado. Además, el procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente se lleva a cabo de forma continua.

Etapa (b)

De acuerdo con la invención se realiza en el marco de la etapa (b) la subsiguiente refrigeración de los gases de reacción en una zona de refrigeración mediante refrigeración indirecta, conduciéndose el medio refrigerante que absorbe el calor de los gases de reacción al menos en la región de la máxima temperatura en la zona de refrigeración a contracorriente con respecto a la corriente de producto.

La expresión "zona de refrigeración" indica en el marco de la etapa (b) aquella zona en cuyo interior se refrigeran los gases de reacción desde la temperatura a la que abandonan la zona de reacción a una temperatura que se encuentra por debajo de la temperatura mencionada. La zona de refrigeración se encuentra en un dispositivo de refrigeración correspondiente que, por tanto, hace de cambiador de calor.

La expresión "corriente de producto" indica la corriente de los productos gaseosos producidos en el marco de la etapa (a). Estos últimos se denominan gases de reacción.

En el marco de la etapa (b), por tanto, la corriente de producto experimenta una refrigeración. La dirección de la corriente de producto define la dirección de corriente de producto. El intervalo de la máxima temperatura en la zona de refrigeración, a este respecto, se refiere a la temperatura de la corriente de producto. La dirección de la corriente de producto preferentemente es igual o constante a lo largo de toda la zona de refrigeración y resulta de la geometría del aparato en el que tiene lugar la refrigeración. En el caso de una zona de refrigeración diseñada preferentemente de manera tubular, la dirección de corriente de producto se da por la dirección del tubo o de los tubos. La dirección de corriente de producto se puede modificar a lo largo de la zona de refrigeración, por ejemplo, mediante desviación de los tubos.

El calor emitido por los gases de reacción en el marco de la refrigeración indirecta, es decir, sin contacto directo con el medio de transmisión de calor, se transmite en un cambiador de calor a un medio de transmisión de calor. El medio de transmisión de calor se denomina en lo sucesivo medio refrigerante. Por tanto, el medio refrigerante a las temperaturas dadas es un fluido, preferentemente un líquido (líquido refrigerante).

El medio refrigerante se tiene que mover de forma continua para evacuar de forma continua el calor. De esto resulta un movimiento continuo del medio refrigerante en relación con la corriente de producto. Básicamente, un medio refrigerante en su totalidad o partes del medio refrigerante se pueden conducir en direcciones diferentes de la corriente de producto o en direcciones iguales a la corriente de producto, por ejemplo, en corriente en paralelo o a

contracorriente con respecto a la corriente de producto.

5 La expresión "a contracorriente", en el marco de la presente invención significa que en dirección de la corriente de producto en un primer punto x , el medio refrigerante conducido a contracorriente presenta la temperatura $T_K(x)$ y en un segundo punto x^* , que se encuentra aguas abajo de la corriente de producto, es decir, en dirección de flujo de la corriente de producto, presenta la temperatura $T_K(x^*)$, siendo $T_K(x^*)$ menor que $T_K(x)$. Ya que se aplica la misma relación también a la temperatura de la corriente de producto T_P , "a contracorriente" significa que la temperatura del medio refrigerante T_K disminuye en dirección de corriente de producto.

Básicamente también es concebible dividir la corriente del medio refrigerante en una o varias subcorrientes y realizar varias de las direcciones de corriente que se han mencionado anteriormente.

10 Sin embargo, de acuerdo con la invención se conduce medio refrigerante, es decir, al menos una subcorriente del medio refrigerante, al menos en la región de la máxima temperatura en la zona de refrigeración a contracorriente con respecto a la corriente de producto. Preferentemente, toda la corriente del medio refrigerante en el marco de la etapa (b) se conduce, al menos en la región de la máxima temperatura, en la zona de refrigeración en dirección contracorriente con respecto a la corriente de producto. Sin embargo, preferentemente, al menos una subcorriente y en particular el medio refrigerante en su totalidad en una región que es responsable de al menos el 30 %, preferentemente al menos el 50 % de la reducción de temperatura resultante de la etapa (b) se conduce en dirección contracorriente con respecto a la corriente de producto. De forma particularmente preferente se conduce la corriente del medio refrigerante en toda la zona de refrigeración de acuerdo con la etapa (b) en dirección contracorriente con respecto a la corriente de producto.

20 La contracorriente se puede realizar de distintas maneras, por ejemplo, mediante conducción de corriente en paralelo con respecto a la corriente de producto, fluyendo el medio refrigerante en dirección contracorriente, o en una conducción de corriente cruzada, cruzándose la corriente de producto y la corriente del medio refrigerante en puntos determinados. Como alternativa, la corriente del medio refrigerante puede estar dispuesta en forma de espiral alrededor de la corriente de producto. Son concebibles también pasos intermedios de las realizaciones que se han mencionado anteriormente.

En una primera forma de realización preferente, el medio refrigerante se conduce en dirección contracorriente en paralelo con respecto a la corriente de producto (ángulo 180°). Esto se puede realizar, en particular, mediante una disposición en forma de camisa de la corriente del medio refrigerante alrededor del o de los tubos de corriente de producto.

30 En una segunda forma de realización preferente se conduce el medio refrigerante de tal manera que se conduce en forma de espiral a lo largo de la corriente de producto en dirección contracorriente.

En una tercera forma de realización especialmente preferente se conduce el medio refrigerante de forma cruzada. Por una conducción cruzada se ha de entender que la corriente del medio refrigerante cruza la corriente de la corriente de producto en al menos dos puntos, seleccionándose la dirección de flujo global del medio refrigerante de tal manera que el medio refrigerante fluye en dirección contracorriente con respecto a la corriente de producto. Esta forma de realización se puede realizar, en particular, al cruzar el medio refrigerante los tubos en los que se mueve la corriente de producto (tubos de producto) en un primer punto de contacto, desviándose el medio refrigerante entonces y al cruzar los tubos de producto aguas abajo en relación con la corriente refrigerante y aguas arriba en relación con la corriente de producto varias veces. En los propios puntos de contacto, el ángulo de la dirección de la corriente refrigerante en relación con la dirección de corriente de producto puede ascender a 90° o diferir de 90° , en particular ser de 60° a 150° , preferentemente de más de 70° a 140° . A este respecto, la desviación de la corriente refrigerante se puede realizar en la región de los tubos de producto, es decir, en o cerca de los tubos de producto o fuera de esta región. De forma muy particularmente preferente se realiza la refrigeración de los gases de reacción de acuerdo con la etapa (b) en un transmisor de calor de haz de tubos. Los transmisores de calor de haz de tubos son conocidos por el experto también como cambiadores de calor de haz de tubos y posibilitan la conducción cruzada que se ha descrito del medio refrigerante. Las expresiones transmisor de calor de haz de tubos y cambiador de calor de haz de tubos se han de entender como sinónimos en el marco de la presente invención.

El objetivo de la etapa (b) de acuerdo con la invención es la reducción lo suficientemente rápida de la temperatura de los productos a una temperatura, a la que se evite la formación de productos secundarios o secuenciales. El cambiador de calor tiene que posibilitar, por tanto, de forma suficientemente rápida la refrigeración a la temperatura final o intermedia deseada. Al mismo tiempo, la realización del principio de contracorriente posibilita una diferencia de temperatura reducida o decreciente entre la temperatura de los gases de reacción y la temperatura del medio refrigerante en el punto de entrada de los gases de reacción a la zona de refrigeración y en otra región de la zona de refrigeración.

55 Preferentemente la refrigeración se realiza en la zona de refrigeración mediante un cambiador de calor con una superficie de transmisión de calor específica de al menos 300 m^2 por m^3 de gas de reacción. De forma particularmente preferente, la superficie de transmisión de calor específica en la zona de refrigeración asciende al menos a 350 m^2 por m^3 de gas de reacción, en particular al menos a 400 m^2 por m^3 de gas de reacción, de forma

muy particularmente preferente al menos a 450 m² por m³ de gas de reacción. Debido a la construcción, la superficie de transmisión de calor específica tiene un límite superior y, por ejemplo, asciende como mucho a 5000 m² por m³ de gas de reacción, en particular como mucho a 4000 m² por m³ de gas de reacción.

5 Básicamente se consideran aquellos cambiadores de calor que posibilitan una realización del principio de contracorriente. En sí son conocidos por el experto cambiadores de calor adecuados. Preferentemente posibilitan la superficie de transmisión de calor específica deseada de al menos 300 m² por m³ de gas de reacción.

Son cambiadores de calor adecuados en particular cambiadores de calor de haz de tubos, cambiadores de calor de placas y cambiadores de calor de espiral.

10 Preferentemente, como cambiador de calor para la refrigeración indirecta se usa un cambiador de calor de haz de tubos. Un cambiador de calor de haz de tubos posibilita una realización sencilla y económica de la superficie de transmisión de calor específica preferente y del principio de contracorriente de acuerdo con la invención.

15 En una posible forma de realización, la temperatura al final de la etapa (b) es menor que la temperatura del punto de condensación de la mezcla de reacción, de tal manera que el isocianato contenido en la mezcla de reacción pasa mediante condensación al menos en parte a la fase líquida, mientras que el fosgeno y el cloruro de hidrógeno permanecen esencialmente por completo en la fase gas.

20 El cambiador de calor, en cuyo interior se realiza la refrigeración indirecta, por tanto, puede estar diseñado como condensador. Por consiguiente, la refrigeración indirecta se puede realizar hasta que el isocianato condense al menos en parte en la zona de refrigeración. La refrigeración adicional eventualmente requerida se puede realizar mediante otros pasos de refrigeración posteriores (véase más adelante). Como alternativa se pueden suministrar también gases de reacción refrigerados, pero no condensados, de la etapa (b) a otro paso de refrigeración o directamente a una columna para la separación de compuestos de bajo punto de ebullición.

Preferentemente, la refrigeración indirecta en el marco de la etapa (b) se lleva a cabo en primer lugar hasta tal temperatura que el isocianato y compuestos de alto punto de ebullición contenidos eventualmente en la corriente de producto esencialmente no condensan. Por ello se puede evitar de forma eficaz la formación de deposiciones.

25 Preferentemente, el tiempo de refrigeración en el marco de la etapa (b) es de 0,01 a 10 segundos, preferentemente de 0,02 a 5 segundos, en particular de 0,05 a 3 segundos. Por ello se puede evitar de forma eficaz la formación de productos secuenciales y secundarios. Por tiempo de refrigeración se entiende, en el marco de la presente invención, aquel tiempo que es necesario para refrigerar la corriente de producto desde la temperatura de la entrada en la zona de refrigeración a una temperatura que se encuentre 50 °C por encima del punto de condensación de los gases de reacción.

30 La zona de refrigeración de acuerdo con la etapa (b) se puede realizar en cuanto a aparatos de diferente manera. Por ejemplo, la zona de refrigeración se puede realizar en un aparato independiente de la zona de reacción. Como alternativa, en una segunda forma de realización, la zona de refrigeración junto con la zona de reacción se pueden alojar en el interior de un aparato, lo cual es preferente. En el caso de la segunda forma de realización preferente se trata, preferentemente, de un aparato tubular (tubo de flujo o rector tubular), difiriendo el diámetro de tubo interno en la zona de refrigeración como mucho el 50 % del diámetro de la zona de reacción, de forma particularmente preferente como mucho el 20 %, presentando en particular el mismo diámetro. Por ello se puede evitar una alteración del flujo. En particular se posibilita un flujo uniforme a través del haz de tubos, de tal manera que se realiza una refrigeración uniforme, lo que, a su vez, disminuye adicionalmente la formación de productos secuenciales.

40 Preferentemente, el tubo de flujo mencionado no contiene elementos incorporados que hagan de alteradores del flujo.

45 En una forma de realización especialmente preferente, el calor transmitido gracias a la refrigeración indirecta se aprovecha al menos en parte para la transmisión indirecta a al menos una corriente de reactante de la fosgenación en fase gas. Esto se posibilita gracias al nivel de temperatura alto alcanzable del medio refrigerante de acuerdo con la etapa (b). En sí son conocidos por el experto procedimientos para la transmisión indirecta de calor de un fluido a al menos una corriente de reactante de la fosgenación en fase gas. De este modo, el calor obtenido en la etapa (b) se puede aprovechar y se pueden reducir considerablemente los costes de energía del procedimiento.

50 Como medio refrigerante básicamente son adecuadas aquellas sustancias que en el intervalo de temperaturas requerido sean líquidas y térmicamente estables. Preferentemente, para la refrigeración indirecta se usa una masa fundida salina. Son masas fundidas salinas las masas fundidas de nitratos de metal alcalino, en particular nitrato de Na y/o K.

A la refrigeración de acuerdo con la etapa (b) puede seguir otro paso de refrigeración o, eventualmente, varios pasos de refrigeración adicionales.

55 En una forma de realización preferente, a la refrigeración de acuerdo con la etapa (b) le sigue al menos otro paso de refrigeración (bb). Un segundo (y adicional) paso de refrigeración está caracterizado porque en el caso de una refrigeración indirecta en el paso (bb), el principio de la refrigeración es diferente o porque en el caso de una

refrigeración indirecta en el paso (bb), los respectivos circuitos refrigerantes de las etapas (b) y (bb) están separados unos de otros.

5 En la forma de realización preferente se realiza de acuerdo con el primer paso de refrigeración (b) de acuerdo con la invención la refrigeración de los gases de reacción en una primera zona de refrigeración, refrigerándose indirectamente la corriente de producto en la zona de refrigeración mediante un medio refrigerante y conduciéndose, tal como se ha descrito anteriormente, el medio refrigerante que absorbe el calor de los gases de reacción al menos en la región de la máxima temperatura en la zona de refrigeración a contracorriente con respecto a la corriente de producto. En un segundo paso (bb) se realiza a continuación la refrigeración adicional de los gases de reacción en una segunda zona de refrigeración. Al paso (bb) le pueden seguir, opcionalmente, otras zonas de refrigeración y etapas de refrigeración (bbb, etc.).

10 El segundo paso de refrigeración (bb) se pueden diferenciar en cuanto al concepto del primer paso de refrigeración (b) o llevarse a cabo de forma análoga. Por ejemplo, en el marco del segundo paso de refrigeración (bb) se puede refrigerar asimismo de forma indirecta, opcionalmente en dirección contracorriente, tal como se ha explicado anteriormente. Como alternativa, en el marco del paso (bb) se puede refrigerar directamente, lo cual se prefiere. Por ello se puede reducir adicionalmente la formación de incrustaciones.

15 Como ya se ha indicado, se prefiere que la corriente de producto no esté presente de forma condensada después de la etapa (b). Sin embargo, se prefiere que la corriente de producto después de la etapa (bb) esté presente condensada al menos en parte.

20 En el marco de una forma de realización especialmente preferente, en el marco de la etapa (bb) se refrigera mediante enfriamiento brusco. La refrigeración directa mediante enfriamiento brusco en sí es conocida por el experto.

25 En el marco del enfriamiento brusco se suministra la mezcla de reacción pre-refrigerada a un equipo de mezcla (elemento de enfriamiento brusco), en el que se reduce la temperatura del gas mediante introducción de un líquido más frío. Pueden ser formas de realización de este paso del procedimiento: torres de lavado, recipientes de agitación, columnas de burbujeo, toberas de enfriamiento brusco y similares. En los mismos, mediante contacto con al menos un, preferentemente de forma exacta un disolvente inerte, el isocianato formado se condensa (lava) de la mezcla de reacción gaseosa, mientras que el exceso de fosgeno, cloruro de hidrógeno y eventualmente el medio inerte atraviesan esencialmente en forma de gas este dispositivo de tratamiento.

30 El líquido de enfriamiento brusco tiene que presentar una buena solubilidad para isocianatos. Preferentemente se emplean disolventes orgánicos. Se emplean, en particular, disolventes aromáticos que pueden estar sustituidos con átomos de halógeno. Son ejemplos de tales líquidos tolueno, benceno, nitrobenzoceno, anisol, clorobenceno, diclorobenceno (orto o para o mezclas isoméricas de los mismos), triclorobenceno, 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno), xileno, hexano, isoftalato de dietilo (DEIP), tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF) y sus mezclas, preferentemente monoclorobenceno.

35 En una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención, en el caso del líquido inyectado a través de toberas se trata de una mezcla de isocianatos, una mezcla de isocianatos y disolvente o de isocianato, pudiendo presentar el líquido de enfriamiento brusco respectivamente usadas proporciones de compuestos de bajo punto de ebullición, tales como cloruro de hidrógeno y fosgeno. A este respecto, preferentemente se emplea el isocianato que se prepara en el respectivo procedimiento. Gracias a la reducción de temperatura en la zona de enfriamiento brusco se pueden excluir reacciones secundarias con los isocianatos inyectados a través de toberas. La ventaja de esta forma de realización radica, en particular, en que se puede prescindir de una separación del disolvente.

40 En una forma de realización alternativa preferente se trata, en el caso del medio inerte que se emplea junto con al menos uno de los reactivos y en el caso del disolvente que se emplea en el elemento de enfriamiento brusco, del mismo compuesto. En este caso se usa, de forma muy especialmente preferente, monoclorobenceno.

45 En el marco de la etapa (bb), la mezcla de reacción que está compuesta esencialmente de los isocianatos, fosgeno y cloruro de hidrógeno se mezcla de forma intensa con el líquido inyectado a través de toberas. La mezcla se realiza de tal manera que se reduce la temperatura de la mezcla de reacción partiendo de 150 a 250 °C a de 100 a 200 °C, preferentemente a de 100 a 160 °C y el isocianato contenido en la mezcla de reacción se convierte mediante condensación completa o parcialmente en las gotas de líquido inyectadas a través de toberas, mientras que el fosgeno y el cloruro de hidrógeno permanecen esencialmente por completo en fase gas.

50 La proporción de isocianato contenido en la mezcla de reacción gaseosa que pasa preferentemente a la fase líquida en la zona de enfriamiento brusco es, a este respecto, preferentemente del 20 al 100 % en peso, de forma particularmente preferente del 50 al 99,5 % en peso y en particular del 70 al 99 % en peso, en relación con todo el isocianato contenido en la mezcla de reacción.

55 La proporción de fosgeno y cloruro de hidrógeno contenidos en la mezcla de reacción gaseosa que pasa a la fase líquida en la zona de enfriamiento brusco es, a este respecto, por norma general de menos del 25 % en peso, preferentemente menos del 10 % en peso.

Para mantener la absorción de fosgeno en el líquido de enfriamiento brusco de acuerdo con la invención baja, el enfriamiento brusco se lleva a cabo preferentemente a una presión baja, por ejemplo de 0,1 a 0,5 MPa (1 a 5 bar), y temperatura elevada, por ejemplo, de 100 a 160 °C.

5 A este respecto, de forma especialmente preferente la temperatura del disolvente inerte se mantiene por encima de la temperatura de solución del cloruro de carbamilo perteneciente a la amina en el medio de enfriamiento brusco seleccionado.

10 Básicamente, para estos pasos del procedimiento se pueden emplear todos los procedimientos y aparatos en sí conocidos y adecuados para absorciones tales como por ejemplo, una columna de lavado o el procedimiento de enfriamiento brusco por pulverización. El enfriamiento brusco se puede llevar a cabo en uno o varios pasos, preferentemente en un paso. Además, el enfriamiento brusco, dependiendo del procedimiento usado se puede realizar en una forma de proceder de corriente en paralelo o a contracorriente.

15 Otro enfriamiento brusco adecuado se conoce, por ejemplo, por el documento EP-A 1 403 248, columna 2, línea 39 - columna 3, línea 18, al que se hace referencia expresamente en el ámbito de la presente divulgación. Además, el enfriamiento brusco se puede llevar a cabo de acuerdo con las explicaciones en los documentos WO 2008/055899, WO 2008/055904 o WO 2005/123665, a cuyo contenido por la presente se hace referencia en su totalidad.

La mezcla de reacción fluye a través de la zona de enfriamiento brusco preferentemente de arriba a abajo. Por debajo de la zona de enfriamiento brusco está dispuesto un recipiente colector en el que se separa la fase líquida, se recoge y se retira a través de una salida y a continuación se trata. La fase gas remanente se retira del recipiente colector a través de una segunda salida y asimismo se trata.

20 Se pueden separar cantidades reducidas de productos secundarios que permanecen en el isocianato, en particular, mediante rectificación adicional, mediante reextracción con un gas inerte o mediante cristalización, preferentemente mediante rectificación del isocianato deseado.

Procesamiento

25 Después de la etapa (b) y eventualmente otros pasos de refrigeración (bb, etc.) se realiza opcionalmente, en el marco de una etapa (c), el procesamiento del isocianato con retirada de productos secundarios y reactantes que no han reaccionado, lo que incluye, en particular, la evaporación del fosgeno y cloruro de hidrógeno que han permanecido en la fase condensada.

30 Son conocidos por el experto procedimientos correspondientes para el procesamiento del isocianato. El experto selecciona uno o varios procedimientos de procesamiento adecuados dependiendo de la temperatura y del estado de fase de los productos de reacción, que depende también del tipo de la refrigeración que se ha aplicado por última vez.

35 En el marco de una forma de realización preferente se separa el isocianato mediante destilación y, de forma particularmente preferente, mediante rectificación del disolvente. Asimismo aquí se puede realizar también la separación de impurezas restantes que comprenden cloruro de hidrógeno, medio inerte y/o fosgeno, tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 10260092.

En el marco de la etapa (c) se obtienen corrientes de sustancia gaseosa que están compuestas esencialmente por fosgeno y/o gas de cloruro de hidrógeno así como eventualmente medio inerte. De al menos una parte de estas corrientes de sustancia que contienen fosgeno y/o gas de cloruro de hidrógeno y/o medio inerte se separa, de la forma conocida por el experto, cloruro de hidrógeno del fosgeno.

40 En otra forma de realización preferente se realiza la separación de tal manera que la fracción en masa de cloruro de hidrógeno en la corriente que contiene fosgeno, después de un entremezclado llevado a cabo eventualmente con fosgeno fresco antes de la mezcla con la corriente que contiene amina, asciende a menos del 15 % en peso, preferentemente al menos del 10, de forma particularmente preferente a menos del 5 % en peso.

45 La separación de la mezcla que contiene cloruro de hidrógeno y/o fosgeno así como eventualmente disolvente del enfriamiento brusco se realiza preferentemente a través de destilación y/o un lavado. Preferentemente se lleva a cabo la separación en una combinación de una destilación y un lavado.

50 En el caso del medio de lavado se puede tratar, en particular, de tolueno, benceno, nitrobenceno, anisol, clorobenceno, diclorobenceno (orto o para o mezclas isoméricas de los mismos), triclorobenceno, xileno, hexano, isoftalato de dietilo (DEIP), tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF) y sus mezclas, preferentemente monoclorobenceno. De forma particularmente preferente se emplea como líquido de lavado el mismo disolvente como en la etapa (bb) durante la enfriamiento brusco. El lavado se puede realizar en corriente en paralelo o preferentemente a contracorriente.

En un lavado y destilación combinados, por ejemplo, una destilación a presión, se lava el fosgeno de la corriente que contiene cloruro de hidrógeno mediante lavado con un medio de lavado, preferentemente tolueno, clorobenceno o

diclorobenceno.

Aquí está presente de forma excepcional fosgeno en forma condensada. La separación de fosgeno y cloruro de hidrógeno del medio de lavado cargado después del lavado se realiza, preferentemente, mediante destilación o mediante desorción. A este respecto se realiza la separación preferentemente de tal manera que se produce una corriente de fosgeno gaseosa que, en una forma de realización particularmente preferente, eventualmente después de la mezcla con fosgeno fresco, contiene un contenido de cloruro de hidrógeno de menos del 15 % en peso.

El lavado y la destilación se llevan a cabo a presiones de 0,1 a 1 MPa (1 a 10 bar) absolutas, preferentemente de 0,1 a 0,5 MPa (1 a 5 bar) absolutas.

A la separación de cloruro de hidrógeno/fosgeno se puede posponer una unidad de adsorción, preferentemente un filtro de carbón activo en la corriente de cloruro de hidrógeno evacuada de la separación, en el que se eliminan trazas del medio de lavado del cloruro de hidrógeno producido.

A continuación se realiza, en una forma de realización opcional, la reconducción de la corriente que contiene sobre todo fosgeno obtenida de este modo como sustancia de uso en el procedimiento de acuerdo con la invención.

Una forma de realización preferente de la presente invención está aclarada esquemáticamente en la Figura 1. A este respecto, la Figura 1 sirve para explicar esta forma de realización preferente de la presente invención y no se ha de entender como limitante. Los elementos individuales de la forma de realización preferente explicada a continuación se pueden combinar ventajosamente con formas de realización que se han explicado anteriormente.

En la Figura 1 significa:

- 1 zona de reacción
- 2 reactor
- 3 dispositivo de refrigeración
- 4 conducción de fluido refrigerante
- 5 corriente de producto
- 6 corriente de reactante
- 7 dispositivo de mezcla
- 8 corriente de amina
- 9 dispositivo de calentamiento
- 10 corriente de fosgeno
- 11 corriente refrigerante
- 12 zona de refrigeración
- 13 fuente de calor complementaria opcional

Descripción de la forma de realización preferente de acuerdo con la Figura 1:

La corriente de reactante (6) que comprende al menos una amina y fosgeno entra en la zona de reacción (1), que se encuentra en el interior de un reactor (2). A continuación, la corriente de gas resultante (corriente de producto (5)) entra en la zona de refrigeración (12) que se encuentra dentro del dispositivo de refrigeración (3) que, preferentemente, es un transmisor de calor de haz de tubos (cambiador de calor de haz de tubos).

La refrigeración de la corriente de producto (5) se realiza mediante una corriente de refrigeración (11) que fluye en dirección contracorriente en relación con la dirección de la corriente de producto (5) en el interior de la conducción de fluido refrigerante (4), realizándose la conducción de fluido refrigerante (4) en el interior del dispositivo de refrigeración (3) preferentemente en forma de dispositivos de desviación en el interior de un transmisor de calor de haz de tubos, en particular chapas de desviación. En la forma de realización preferente, la corriente refrigerante cruza la corriente de producto en varios puntos (realización cruzada, véase anteriormente). La corriente de producto (5) a continuación abandona la región de la refrigeración indirecta. La corriente refrigerante (11) calentada eventualmente se continúa calentando mediante una fuente de calor (13) complementaria opcional y a continuación se usa para el calentamiento de la corriente de amina (8) en un dispositivo de calentamiento (9). La fuente de calor (13) complementaria opcional puede ser, en particular, un dispositivo calefactor eléctrico o un cambiador de calor que funciona con gases de combustión.

La corriente de amina (8) calentada abandona el dispositivo de calentamiento (9) y se continúa calentando mediante una fuente de calor (13) complementaria opcional. La fuente de calor (13) complementaria opcional implementada después del precalentamiento de la corriente de amina (8) eventualmente puede diseñarse, tal como se ha explicado anteriormente, en particular como dispositivo calefactor eléctrico o como cambiador de calor que funciona con gases de combustión. A continuación, la corriente de amina (8) precalentada al igual que la corriente de fosgeno (10) entran en el dispositivo de mezcla (7). El dispositivo de mezcla (7) puede ser un dispositivo independiente del reactor (2) o estar integrado en el reactor (2).

55

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de isocianatos que comprende
 - (a) la reacción de al menos una amina con fosgeno en fase gas en una zona de reacción y
 - (b) la refrigeración subsiguiente de los gases de reacción en una zona de refrigeración mediante refrigeración indirecta, conduciéndose el medio refrigerante que absorbe el calor de los gases de reacción al menos en la región de la máxima temperatura en la zona de refrigeración a contracorriente con respecto a la corriente de producto.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, llevándose a cabo la refrigeración de acuerdo con la etapa (b) en un cambiador de calor con una superficie de transmisión de calor específica de al menos 300 m^2 por m^3 de gas de reacción.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el cambiador de calor es un cambiador de calor de haz de tubos.
4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el tiempo de refrigeración de acuerdo con la etapa (b) es de 0,02 a 5 segundos.
5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el isocianato en el marco de la etapa (b) está presente en forma no condensada.
6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la zona de reacción de acuerdo con la etapa (a) y la zona de refrigeración de acuerdo con la etapa (b) se encuentran en el interior de un aparato.
7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en el que a continuación de la refrigeración de acuerdo con la etapa (b) se realiza como etapa (bb) una refrigeración adicional de los gases de reacción.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la refrigeración de acuerdo con la etapa (b) y (bb) se lleva a cabo respectivamente de forma indirecta y en el que los medios refrigerantes de acuerdo con la etapa (b) y (bb) se encuentran en diferentes circuitos.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que en el marco de la etapa (bb) se realiza una refrigeración directa de los gases de reacción.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que en el marco de la etapa (bb) se refrigera mediante enfriamiento brusco.
11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el calor absorbido por el medio refrigerante en el marco de la etapa (b), al menos en parte, se aprovecha para la transmisión indirecta de calor a al menos una corriente de reactante de la reacción de acuerdo con la etapa (a).
12. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el medio refrigerante que absorbe el calor de los gases de reacción es una masa fundida salina.
13. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, en el que como amina se usa al menos una diamina aromática con 6 a 18 átomos de carbono o al menos una diamina (ciclo)alifática con 2 a 18 átomos de carbono.
14. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, en el que como isocianato se prepara toluilendiisocianato.
15. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, en el que como isocianato se prepara al menos uno seleccionado de diisocianatodifenilmetanos.
16. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, en el que como isocianato se prepara hexametildiisocianato.

FIG. 1

