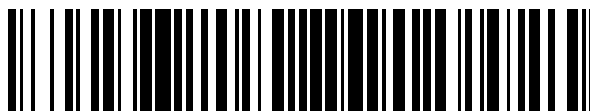


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 531**

51 Int. Cl.:

C07C 263/20 (2006.01)

C07C 263/10 (2006.01)

C07C 265/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2009 E 09006704 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015 EP 2128128**

54 Título: **Separación de cloruro de amonio de la fase gaseosa**

30 Prioridad:

31.05.2008 EP 08009992

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.10.2015

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**HANSEN, SVEN MICHAEL, DR.;
SCHNEIDER, RALF, DR.;
SCHWETHELM, BERND;
SCHIEFER, ROLF y
DREHER, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 547 531 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

Separación de cloruro de amonio de la fase gaseosa

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de isocianatos en la fase gaseosa, pudiéndose conseguir los tiempos de permanencia de la instalación mediante separación selectiva de productos secundarios tales como cloruro de amonio mediante desublimación de la fase gaseosa.

En la preparación de isocianatos mediante fosgenación de las correspondientes aminas en la fase gaseosa se produce la formación de amoniaco, mediante impurezas del producto de partida o reacciones de escisión durante el calentamiento o sobrecalentamiento de las aminas en la transición a la fase gaseosa, que puede reaccionar con cloruro de hidrógeno liberado durante la formación de isocianato para dar cloruro de amonio.

Esto conduce en particular en las partes de la instalación del procesamiento de gases a deposiciones de sólidos y pérdidas de presión, de modo que la instalación debe desconectarse y limpiarse regularmente.

Por el estado de la técnica se conoce este problema fundamental durante la preparación de isocianatos mediante fosgenación en fase acuosa, sin embargo no se han propuesto aún soluciones para la eliminación.

Básicamente sin embargo se conocen medidas para la separación de partículas de gases de humo o flujos de aire de escape. Debido al principio físico de separación predominante se clasifican los separadores de polvo habituales en cuatro tipos básicos, usándose también formas mixtas (por ejemplo electrofiltro húmedo).

En separadores por fuerza másica (ciclón, cámara de sedimentación y de flujo giratorio) se aprovechan las fuerzas másicas, fuerza de gravedad, fuerza centrífuga y fuerza de inercia. Éstos se usan por regla general para la reconducción de producto o como separador previo. El principio de los separadores en húmedo (lavador tipo Venturi, lavador giratorio, lavador de chorro) se basa en una deposición de las partículas de polvo en gotas de líquido dispersadas, cuyo diámetro se encuentra al menos un orden de magnitud por encima del de las partículas de polvo. Dependiendo de la aplicación pueden volverse eficaces los lavadores al mismo tiempo como separadores de polvo, depósitos de extinción, humectadores y absorbedores (por ejemplo pretratamiento de gas bruto para la separación de disolvente, incineradoras de basuras). Es desventajoso un tratamiento posterior con frecuencia necesario de las aguas residuales que se producen a este respecto. Los electrofiltros son las instalaciones usadas con más frecuencia para procesos con alta temperatura de gas de escape y grandes flujos de volumen de gas de escape, tal como se producen en las instalaciones de combustión a gran escala, hornos de cemento y hornos de sinterización de mineral de hierro. Las partículas de polvo se cargan en un campo eléctrico y migran hacia el electrodo de precipitación, donde se separan. Los separadores filtrantes aprovechan la acción de filtro de tejidos, fieltros, fibras minerales o fibras de acero inoxidable. Es desventajosa la pérdida de presión comparativamente alta, en particular en los separadores que funcionan según el principio de un lavador de gases.

El documento EP 1754698 da a conocer una fosgenación de fases gaseosas, en la que se reduce la formación de productos secundarios ya en la fase de preparación de productos de partida. Para este fin se evaporan las aminas que van a fosgenizarse antes de la reacción de fosgenación por medio de un intercambiador de calor. El intercambiador de calor usado se caracteriza por una superficie de intercambiador de calor de volumen específico especialmente dimensionada y un diámetro hidráulico especialmente dimensionado, que conjuntamente conducen a un tiempo de permanencia más bajo de las aminas en el intercambiador y por consiguiente a una descomposición reducida de las aminas con liberación de amoniaco. A esto le acompaña una formación de productos secundarios reducida en el transcurso de la reacción de fosgenación posterior.

El documento DD 270661 A1 describe la desublimación de sustancias de mezclas de gases de escape por medio de intercambiadores de calor. Éstos últimos comprenden tres zonas de condensación con superficie de separación específica ascendente, que comienza con una zona con intercambiadores de calor de placas y que termina con una zona de una capa de carbón activo que puede calentarse.

Sorprendentemente se encontró ahora que para la separación de productos secundarios tales como haluros de amonio de flujos de gas, tal como se encuentran durante la fosgenación de aminas en la fase gaseosa incluyendo las etapas de separación y procesamiento conectadas, puede usarse justamente el principio de la resublimación o desublimación con mucho éxito, de manera que se consigue una separación casi completa y selectiva del espacio de gas.

Por tanto es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de isocianatos mediante fosgenación de aminas en la fase gaseosa, en el que se separan productos secundarios mediante desublimación como sólido de uno o varios flujos de gas, en el que se alimentan la amina que va a fosgenizarse y el fosgeno al reactor, se alimenta la mezcla de reacción que contiene isocianato que se forma con adición de un agente de extinción al lavador de isocianato y tras la separación del isocianato se separa posteriormente a través del condensador en el lavador de fosgeno en gas de escape y flujo de fosgeno, caracterizado porque la desublimación se realiza en el recorrido de gas que está conectado a la zona de reacción en uno o varios intercambiadores de calor de placas, en el que el o los intercambiadores de calor se diseñan y el procedimiento se hace funcionar de tal manera que la velocidad de gas específica asciende a 2 m/s o menos durante el paso por el o los intercambiadores de calor usados para la

desublimación y los intercambiadores de calor se hacen funcionar con un medio portador de calor que presenta una temperatura de 100 °C a -40 °C.

La figura 1 muestra esquemáticamente el desarrollo de la fosgenación en fase gaseosa de acuerdo con la invención, caracterizándose con (A) y (B) a modo de ejemplo puntos en el procedimiento en los que puede realizarse una desublimación de acuerdo con la invención de este tipo.

La amina (I) que va a fosgenizarse y el fosgeno (II) se alimentan al reactor (K). La mezcla de reacción que contiene isocianato que se forma se alimenta con adición de un agente de extinción (III), por ejemplo monoclorobenceno al lavador de isocianato (L) y tras la separación del isocianato (IV) se separa posteriormente en gas de escape (V) y flujo de fosgeno (VI) a través del condensador (M) en el lavador de fosgeno (N).

Los productos secundarios preferentes son haluros de amonio, prefiriéndose especialmente cloruro de amonio.

Como desublimación se designa en termodinámica la transformación directa de una sustancia desde el estado en forma gas al estado de agregado sólido. El propio proceso se designa como resublimación, desublimación, solidificación o también deposición.

El fosgeno preferente tiene aún proporciones residuales de monóxido de carbono así como además un contenido en cloruro de hidrógeno no superior al 15 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 2 % al 8 % en peso.

Preferentemente se alimenta a la fosgenación de amina el fosgeno reconducido de la separación de fosgeno tras enriquecimiento con fosgeno nuevo de la generación de fosgeno.

Como aminas pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención todos los compuestos aminofuncionales con al menos uno, preferentemente de 1 a 3 grupos amino primario, siempre que éstos puedan transportarse en forma de vapor. A este respecto es insignificante si las aminas son de naturaleza alifática, cicloalifática, aralifática o aromática.

Los compuestos con funcionalidad amino mencionados anteriormente presentan habitualmente hasta 18 átomos de carbono, separándose uno de otro, en el caso de que se encuentren varios grupos amino en la molécula, éstos mediante al menos 2 átomos de carbono.

Son especialmente adecuadas para este fin diaminas a base de hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 18 átomos de carbono.

Los ejemplos de esto son 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,8-diaminooctano, 1,10-diaminododecano, 1,6-diamino-3,3,5-trimetil-hexano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano (IPDA), 2,4-, o 2,6-diamino-1-metilciclohexano y 4,4'-diaminodiclohexilmetano. Se prefieren especialmente 1,6-diisocianatohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano y 4,4'-di-(isocianatociclohexil)-metano.

Igualmente como materiales de partida son adecuadas las triaminas (ciclo)alifáticas discrecionales con hasta 22 átomos de carbono, en tanto que éstas sean estables en las condiciones de temperatura del procedimiento de acuerdo con la invención y puedan transformarse en la forma de vapor. Por ejemplo éstas pueden ser triaminociclohexano, tris(aminometil)-ciclohexano, triamino-metilciclohexano. Igualmente son adecuadas 1,8-diamino-4-(aminometil)octano, 1,6,11-undecanotriamina, 1,7-diamino-4-(3-aminopropil)heptano, 1,6-diamino-3-(aminometil)-hexano o 1,3,5-tris(aminometil)-ciclohexano.

Igualmente pueden usarse para el procedimiento de acuerdo con la invención aminas aromáticas que pueden transformarse preferentemente sin degradación en la fase gaseosa. Los ejemplos de aminas aromáticas preferentes son tolulendiamina (TDA), como isómero 2,4 o 2,6 o como mezcla de los mismos, diaminobenceno, 2,6-xilidina, naftilendiamina (NDA) y 2,4'- o 4,4'-metilen(di-fenilamina) (MDA) o mezclas de isómeros de los mismos. Se prefieren 2,4- y/o 2,6-TDA.

Preferentemente se usan aminas del tipo mencionado anteriormente que pueden transformarse en la fase gaseosa en gran parte sin degradación en las condiciones de procedimiento seleccionadas. "En gran parte sin degradación" quiere decir en este contexto que como máximo el 1 % en peso, preferentemente como máximo el 0,1 % en peso, de manera especialmente preferente como máximo el 0,05 % en peso de la amina usada en la evaporación reacciona durante el calentamiento y sobrecalentamiento con formación de producto de secundario tal como separación de amoníaco, formación de aminas secundarias o terciarias.

Los productos de partida amina y fosgeno pueden dosificarse respectivamente también junto con un medio inerte en el espacio de la reacción. En el caso del medio inerte se trata de un medio que se encuentra a la temperatura de reacción en forma de gas en el espacio de reacción y no reacciona con los compuestos que se producen en el transcurso de la reacción. El medio inerte se mezcla generalmente antes de la reacción con la amina y/o el fosgeno, sin embargo puede dosificarse también de manera separada de los flujos de producto de partida. Por ejemplo pueden usarse nitrógeno, gases nobles, tales como helio o argón, o compuestos aromáticos, tales como

clorobenceno, diclorobenceno, xileno o dióxido de carbono. Preferentemente se usa nitrógeno y/o clorobenceno como medio inerte.

5 Generalmente se usa el medio inerte en una cantidad, de modo que la proporción de volumen de gas del medio inerte con respecto al volumen de gas de la amina o del fosgeno se encuentre a de 0,001 a 5, preferentemente de 0,01 a 3, de manera especialmente preferente de 0,1 a 1. Preferentemente se introduce el medio inerte junto con las aminas en el espacio de reacción.

El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza preferentemente de modo que los productos de partida amina y fosgeno como también el isocianato producido en la zona de reacción estén en las condiciones de reacción en estado gaseoso, es decir que está excluida preferentemente una formación de gotas de líquido.

10 Para la facilitación de las condiciones de reacción mencionadas anteriormente ascienden las temperaturas en la zona de reacción preferentemente a más de 200 °C, de manera especialmente preferente a más de 260 °C, muy especialmente a más de 280 °C. El límite superior de temperatura se encuentra a este respecto preferentemente por debajo de 570 °C, de manera especialmente preferente por debajo de 500 °C.

15 La reacción de fosgeno con amina en la respectiva zona de reacción se realiza a presiones absolutas de más de 10 kPa a menos de 2000 kPa, preferentemente de 50 kPa a 1000 kPa, de manera especialmente preferente de 70 kPa a 500 kPa, de manera muy especialmente preferente de 80 kPa a 300 kPa.

Generalmente, la presión en las alimentaciones en la zona de reacción es más alta que la presión indicada anteriormente en la propia zona de reacción. Preferentemente, la presión en las alimentaciones es de 2 kPa a 200 kPa, de manera especialmente preferente de 3 kPa a 100 kPa, más alta que en la propia zona de reacción.

20 Generalmente, la presión en las zonas del procedimiento que están conectadas a la verdadera zona de reacción es más baja que en las propias zonas de reacción. Preferentemente, la presión allí es de 1 kPa a 50 kPa, de manera especialmente preferente de 3 kPa a 15 kPa, más baja que en la zona de reacción.

Preferentemente se conducen los productos de partida con una velocidad de flujo de en cada caso 3 m/s a 100 m/s, preferentemente de 10 m/s a 50 m/s en y por la zona de reacción.

25 Las velocidades de flujo de los dos productos de partida se ajustan preferentemente dentro de los intervalos mencionados anteriormente de modo que en la zona de reacción se consigue un tiempo de contacto promedio de la mezcla de reacción de aminas y fosgeno generalmente de 0,01 segundos a menos de 15 segundos, preferentemente de más de 0,04 segundos a menos de 10 segundos, de manera especialmente preferente de más de 0,08 segundos a menos de 5 segundos. Por tiempo de contacto promedio se entiende el periodo de tiempo desde el inicio del mezclado de los productos de partida hasta el abandono del espacio de reacción en la etapa de procesamiento. En una forma de realización preferente, el flujo en el procedimiento de acuerdo con la invención está caracterizado por un índice de Bodenstein de más de 10, preferentemente más de 100 y de manera especialmente preferente de más de 250.

30 Ventajosamente se seleccionan las dimensiones del espacio de reacción y las velocidades de flujo a este respecto de modo que exista un flujo turbulento, es decir un flujo con un índice de Reynolds de al menos 2300, preferentemente al menos 2700, para la mezcla de reacción, formándose el índice de Reynolds con el diámetro hidráulico del espacio de reacción.

Mediante el flujo turbulento se consigue un tiempo de permanencia estrecho con baja desviación estándar por debajo del 10 %, preferentemente por debajo del 6 %.

40 Preferentemente la zona de reacción no tiene módulos móviles.

La zona de reacción puede calentarse a través de su superficie exterior. Para construir instalaciones de producción con alta capacidad de instalación, pueden conectarse en paralelo varios tubos reactores. La reacción puede realizarse sin embargo también preferentemente de manera adiabática. Esto significa que a través de la superficie exterior del volumen de reacción no fluyen flujos energéticos de calentamiento o enfriamiento con medidas técnicas.

45 Preferentemente tiene lugar la reacción de manera adiabática.

Después de que se haya hecho reaccionar la mezcla de reacción en la zona de reacción, es necesario un enfriamiento rápido de los gases de reacción tras la reacción de fosgenación hasta temperaturas por debajo de 150 °C, para evitar la formación de productos secundarios indeseados mediante la descomposición térmica de di-/trisisocianato o mediante una reacción posterior mediante polimerización, dado que los di/trisisocianatos formados no son térmicamente estables a las temperaturas de reacción de 300 °C a 570 °C. El enfriamiento hasta las temperaturas de 100 °C a 150 °C se realiza en un lavado de una sola etapa o múltiples etapas (extinción con columna de lavado) con un disolvente inerte, tal como se describe en el documento EP-A1 1403248, columna 2, línea 39 - columna 3, línea 18.

- 5 Como disolvente son adecuados preferentemente hidrocarburos que están sustituidos eventualmente con átomos de halógeno, tales como por ejemplo clorobenceno, diclorobenceno y tolueno. Como disolvente se usa de manera especialmente preferente monoclorobenceno. Como disolvente puede usarse también el isocianato o una solución del isocianato preparado, que puede conducirse en el circuito también a través de un intercambiador de calor para el transporte de energía.
- 10 Durante el lavado se transfiere el isocianato selectivamente a la solución de lavado. A partir del gas libre de isocianato que queda (fosgeno en exceso, cloruro de hidrógeno, eventualmente el medio inerte y disolvente del lavado) se aísla el disolvente mediante condensación parcial y a continuación el fosgeno por ejemplo por medio de absorción en monoclorobenceno, se recupera y de nuevo se alimenta al flujo de producto de partida de fosgeno. El cloruro de hidrógeno se usa posterior tras purificación de acuerdo con el estado de la técnica como materia prima.
- 15 La solución de isocianato concentrada obtenida en la columna de extinción y lavado se libera preferentemente por medio de rectificación del fosgeno y cloruro de hidrógeno unido físicamente (disuelto) y químicamente y se separa en otras etapas de destilación en disolvente puro, productos secundarios de bajo punto de ebullición, di- o trisocianatos puros y productos de punto de ebullición alto. Preferentemente se usa el isocianato.
- 20 Los isocianatos (ciclo)alifáticos obtenidos según el procedimiento de acuerdo con la invención tienen contenidos en compuestos con cloro hidrolizable de preferentemente menos de 200 ppm, de manera especialmente preferente menos de 80 ppm.
- Los isocianatos aromáticos obtenidos según el procedimiento de acuerdo con la invención tienen contenidos en compuestos con cloro hidrolizable de preferentemente menos de 100 ppm, de manera especialmente preferente menos de 30 ppm.
- 25 El contenido en cloro total se encuentra en los isocianatos (ciclo)alifáticos y en los isocianatos aromáticos preferentemente por debajo de 800 ppm, de manera especialmente preferente por debajo de 500 ppm.
- La determinación del contenido en cloro hidrolizable en isocianatos en el intervalo de trabajo $w(\text{Cl}) > 5 \text{ mg/kg}$ se realiza mediante uretanización, hidrólisis y titulación potenciométrica con nitrato de plata en una cadena de medición de una sola varilla de plata/cloruro de plata.
- 30 Para la determinación del contenido en cloro hidrolizable se mezcla la muestra de isocianato con metanol y se uretaniza durante 10 min con reflujo. A continuación se hidroliza la mezcla tras dilución con agua mediante ebullición con reflujo. El cloro ionógeno formado según esto se titula tras acidificación con ácido nítrico y adición de una masa conocida de cloruro de sodio de manera argentométrica con una solución de masa de nitrato de plata. La titulación se realiza con dosificación de reactivo incremental y valoración automática del punto de equivalencia con control de la deriva (titulación de equilibrio). A partir del peso inicial de la muestra de isocianato y el consumo de solución de masa de nitrato de plata se calcula el contenido en cloro hidrolizable con consideración de la adición.
- 35 La desublimación se realiza en el procedimiento de acuerdo con la invención en el recorrido de gas que está en contacto con la zona de reacción (K). El sitio adecuado se encuentra a continuación de la zona de reacción (K) o a continuación de aparatos intercalados tales como columnas, separadores o bombas. Los sitios de montaje a modo de ejemplo son los puntos caracterizados en la figura 1 con (A) o (B).
- Preferentemente, la desublimación se realiza detrás del lavador de isocianato (L) o un aparato que está en contacto con esto en el recorrido de gas.
- 40 La desublimación esencial de la invención de los productos secundarios y la separación como sólido del flujo de gas se realiza preferentemente en un intercambiador de calor introducido especialmente para este fin en el procedimiento.
- El intercambiador de calor está caracterizado porque tiene lugar una transferencia de energía entre un medio portador de calor y el flujo de procedimiento, estando el flujo de procedimiento y el medio portador de calor separados uno de otro y teniendo lugar la transferencia de calor en la capa separadora.
- 45 Son adecuados los intercambiadores de calor de placas que conducen el flujo de procedimiento pasando por placas huecas, encontrándose en las placas huecas el medio portador de calor.
- Los intercambiadores de calor de placas preferentes garantizan un tiempo de permanencia comparativamente largo del flujo de gas de procedimiento.
- 50 Por tanto, preferentemente se diseñan el o los intercambiadores de calor y se hace funcionar el procedimiento de tal manera que la velocidad de gas específica ascienda a de 1,5 m/s a 0,05 m/s, de manera especialmente preferente de 1,0 m/s a 0,1 m/s durante el paso por el o los intercambiadores de calor usados para la desublimación.
- Los intercambiadores de calor de placas preferentes tienen una naturaleza de superficie que favorece la adhesión de gérmenes de cristalización, preferentemente de haluros de amonio. Esto puede conseguirse por ejemplo mediante una superficie rugosa, tal como se obtienen por ejemplo mediante procesos de chorro con sustancias

como por ejemplo arena o granulado.

Preferentemente, los intercambiadores de calor de placas tienen sólo un mínimo de cordones de soldadura.

5 Preferentemente, los intercambiadores de calor de placas están dimensionados de modo que sea posible una separación de sólidos durante un espacio de tiempo más largo también sin alterar el comportamiento de flujo del gas de procedimiento por el o los intercambiadores de calor usados para la desublimación.

Por tanto, preferentemente, los intercambiadores de calor tienen un registro de placas con elementos de chapa térmica con una proporción de anchura con respecto a la longitud en el intervalo de 0,5 a 0,05.

10 Mediante el uso de intercambiadores de calor de placas dimensionados de esta manera del tipo mencionado anteriormente es posible separar del flujo de gas productos secundarios mediante desublimación, sin influir esencialmente en el flujo de gas de procedimiento, durante un espacio de tiempo de al menos 3000 h, preferentemente de 3000 a 6600 h, separándose del flujo de gas a este respecto al menos el 60 % en peso, preferentemente al menos el 80 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 95 % en peso como sólido de productos secundarios que pueden separarse.

15 Preferentemente, el o los intercambiadores de calor de placas usados para la desublimación se intercalan en el procedimiento como derivación y pueden desmontarse así fácilmente, limpiarse e intercalarse de nuevo en el proceso en funcionamiento.

20 La limpieza de las placas en el lado dirigido al flujo de procedimiento se realiza mediante un medio que disuelve los productos secundarios adheridos y se consigue así una acción de limpieza. A este respecto, preferentemente se disuelven así los productos secundarios total o parcialmente y se descarga como solución o suspensión del intercambiador de calor.

Preferentemente se usan a este respecto disolventes polares para la solución y lavado de los productos secundarios. Se prefieren especialmente disolventes polares, próticos tales como disoluciones acuosas, básicas.

La velocidad de la limpieza mediante disolución y descarga de los productos secundarios se favorece mediante un aumento de la velocidad de flujo del disolvente durante el proceso de limpieza.

25 Se prefieren especialmente intercambiadores de calor de placas que no tengan o tengan zonas muertas minimizadas en el lado dirigido al gas de procedimiento. La instalación puede realizarse de manera vertical u horizontal.

30 Además de los productos secundarios que se separan de manera sólida mediante desublimación, tales como haluros de amonio, pueden hacerse precipitar también partes constituyentes que pueden condensarse en forma líquida en el intercambiador de calor. Preferentemente se hace funcionar, sin embargo, el procedimiento de acuerdo con la invención incluyendo el parámetro de procedimiento de los intercambiadores de calor usados para la desublimación de manera que en el o los intercambiadores de calor usados para la desublimación no se produce la separación del flujo de gas de partes constituyentes que pueden condensarse en forma líquida. Esto se consigue preferentemente de manera que el sitio de instalación del o de los intercambiadores de calor usados para la desublimación se selecciona de modo que el flujo de gas esté libre de partes constituyentes líquidas o que pueden condensarse en forma líquida. "Libre de partes constituyentes líquidas o que pueden condensarse en forma líquida" quiere decir que el flujo de gas presenta preferentemente una proporción de partes constituyentes líquidas o que pueden condensarse en forma líquida en las condiciones imperantes inferior al 15 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 5 % en peso.

40 Por tanto, de manera especialmente preferente se realiza la desublimación sólo detrás del condensador (M).

En los intercambiadores de calor de placas usados de acuerdo con la invención para la desublimación pueden conducirse portadores de calor y flujo de gas de procedimiento en el procedimiento a contracorriente o en el procedimiento de corriente continua.

La temperatura del medio portador de calor asciende a de 100 °C a -40 °C, preferentemente de 60 °C a -30 °C.

45 La presión del gas de procedimiento en el intercambiador de calor se encuentra en el intervalo de 150 kPa a 20 kPa abs., preferentemente a de 100 kPa a -50 kPa, de manera especialmente preferente a de 150 kPa a 70 kPa abs.

50 Mediante el funcionamiento de un intercambiador de calor de placas de este tipo de la manera descrita anteriormente pueden separarse de manera dirigida los productos secundarios que pueden separarse en forma sólida del gas de procedimiento y debido a ello puede reducirse el ensuciamiento de partes de instalación conectadas posteriormente, tales como bombas, columnas, separadores.

Mediante el funcionamiento de un intercambiador de calor de placas puede separarse así más del 60 % en peso de las partes constituyentes que pueden separarse. Esta proporción puede aumentar hasta por encima del 90 % mediante el funcionamiento de una conexión en serie de varios intercambiadores de calor de placas. El

funcionamiento en una conexión en serie de 2, 3, 4 o más intercambiadores de calor permite el desmontaje, la limpieza y la intercalación de uno de los intercambiadores de calor de la conexión en serie sin interrumpir la reacción. Esto puede conseguirse también mediante una conexión en paralelo de 2, 3, 4 o más intercambiadores de calor, en la que para el desmontaje, la limpieza y la nueva intercalación de un intercambiador de calor se cambia al intercambiador de calor conectado de manera paralela. Pueden combinarse entre sí la conexión en serie y en paralelo.

Los isocianatos que pueden obtenerse según el pueden usarse de manera especialmente ventajosa en la preparación de lacas de poliuretano así como adhesivos y masas obturadoras. Para ello se convierten preferentemente en primer lugar en prepolímeros, uretdionas, isocianuratos, biurets o alofanatos así como eventualmente se bloquean con procedimientos en sí habituales en la técnica.

Ejemplos:

Ejemplo comparativo:

En la fase gaseosa se llevaron a reacción continuamente 0,6 mol/s de amina (I) y 1,8 mol/s de fosgeno (II) a 300 °C de temperatura de entrada, se hizo precipitar el gas de reacción con monoclorobenceno (III) y se procesaron los caldos de reacción según el diagrama de flujo representado en la figura 1. Tras un tiempo de 25 días se observó una presión diferencial creciente en el lavador de fosgeno, que hizo necesario tras otros 6 días una desconexión de la reacción.

Ejemplo 1:

En la fase gaseosa se llevaron a reacción continuamente 0,6 mol/s de amina (I) y 1,8 mol/s de fosgeno (II) a 300 °C de temperatura de entrada, se hizo precipitar el gas de reacción con monoclorobenceno (III) y se procesaron los caldos de reacción según el diagrama de flujo representado en la figura 1, introduciéndose el intercambiador de calor de placas de acuerdo con la invención en la posición (A). Éste se hizo funcionar a temperaturas de medio de refrigeración de 40 °C y 20 °C a 70 kPa abs. Tras un tiempo de 31 días pudo observarse una presión diferencial creciente en el lavador de fosgeno, que hizo necesario tras otros 6 días una desconexión de la reacción. Una evaluación analítica de las deposiciones en los aparatos del recorrido de gas de escape dio como resultado que se separaron en el intercambiador de calor de placas del 5 % en peso al 20 % en peso de las deposiciones solidas producidas en total en el procedimiento.

Ejemplo 2:

En la fase gaseosa se llevaron a reacción continuamente 0,6 mol/s de amina (I) y 1,8 mol/s de fosgeno (II) a 300 °C de temperatura de entrada, se hizo precipitar el gas de reacción con monoclorobenceno (III) y se procesaron los caldos de reacción según el diagrama de flujo representado en la figura 1, introduciéndose el intercambiador de calor de placas de acuerdo con la invención en la posición (B). Éste se hizo funcionar a temperaturas de medio de refrigeración de -20 °C a 120 kPa abs. Tampoco tras un tiempo de 42 días no pudo observarse ningún aumento de la presión diferencial en el lavador de fosgeno. Una evaluación analítica de las deposiciones en los aparatos del recorrido de gas de escape dio como resultado que se separaron en el intercambiador de calor de placa el 60 % en peso de las deposiciones encontradas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de isocianatos mediante fosgenación de aminas en la fase gaseosa, en el que se separan productos secundarios mediante desublimación como sólido de uno o varios flujos de gas, en el que se alimentan al reactor la amina que va a fosgenizarse y el fosgeno, se alimenta al lavador de isocianato la mezcla de reacción que contiene isocianato que se forma con adición de un agente de extinción y tras la separación del isocianato se separa posteriormente a través del condensador en el lavador de fosgeno en gas de escape y flujo de fosgeno, **caracterizado porque** la desublimación se realiza en el recorrido de gas que está conectado a la zona de reacción en uno o varios intercambiadores de calor de placas, en el que el o los intercambiadores de calor se diseñan y el procedimiento se hace funcionar de tal manera que la velocidad de gas específica asciende a 2 m/s o menos durante el paso por el o los intercambiadores de calor usados para la desublimación y los intercambiadores de calor se hacen funcionar con un medio portador de calor que presenta una temperatura de 100 °C a -40 °C.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como aminas se usan triaminociclohexano, tris(aminometil)-ciclohexano, triaminometilciclohexano, 1,8-diamino-4-(aminometil)-octano, 1,6,11-undecanotriamina, 1,7-diamino-4-(3-aminopropil)heptano, 1,6-diamino-3-(amino-metil)-hexano, 1,3,5-tris(aminometil)-ciclohexano, las toluidendiaminas isoméricas (TDA), como isómero 2,4, 2,6 o como mezclas de los mismos, diaminobenceno, 2,6-xilidina, naftilendiamina (NDA), 2,4'- o 4,4'-metilen(di-fenilamina) (MDA) o mezclas de isómeros de los mismos.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** se conducen a la zona de reacción los productos de partida mezclados con un gas inerte.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** las temperaturas en la zona de reacción ascienden a más de 260 °C pero por debajo de 570 °C.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la desublimación se realiza detrás del lavador de isocianato (L) o de uno de los aparatos que están conectados a éste en el recorrido de gas.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la desublimación se realiza sólo detrás del condensador (M).
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** en el caso de los productos secundarios separados se trata de haluros de amonio.

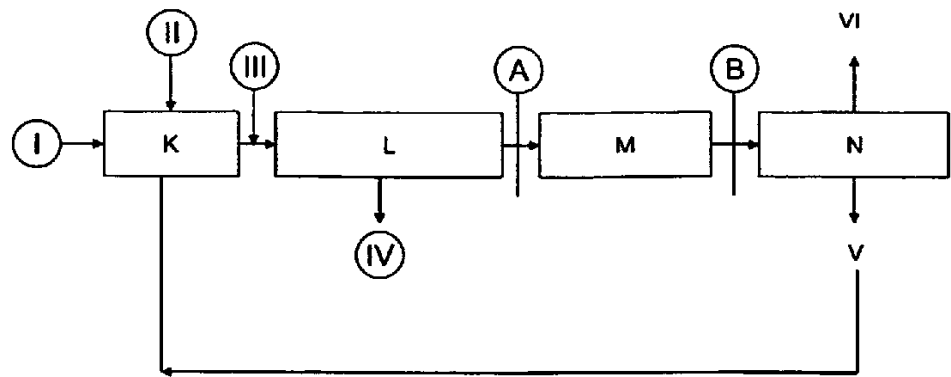


Figura 1