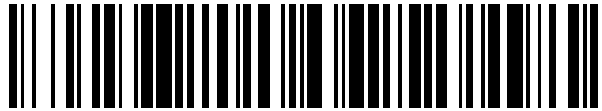


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 964**

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: **12.12.2007** **E 12172690 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015** **EP 2511258**

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

30 Prioridad:

**17.01.2007 EP 07100644**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.01.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WÖLFERT, ANDREAS;**  
**KNÖSCHE, CARSTEN;**  
**MATTKE, TORSTEN y**  
**STROEFER, ECKHARD**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 556 964 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

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de diisocianatos a partir de diaminas y fosgeno en la fase gaseosa.

- 5 El documento EP 570799, ejemplo 1 describe el procesamiento de una mezcla de reacción obtenida mediante fosgenación en fase gaseosa por medio de una columna de lavado regada con agua para la separación de fosgeno y cloruro de hidrógeno.

Mediante un procesamiento de este tipo se eliminan el fosgeno en exceso así como gas cloruro de hidrógeno y ya no pueden usarse de manera provechosa en la reacción.

- 10 Los documentos EP 593334 B1 y EP 699657 B1 dan a conocer la posibilidad de aprovechar o destruir fosgeno o gas cloruro de hidrógeno sin ocuparse, sin embargo, de la problemática especial de fosgeno reciclado.

El documento EP 749 958 B1 párrafo [0018] y el documento EP 1078918 B1 párrafo [0018] mencionan la posibilidad de recuperar el fosgeno en exceso tras finalizar una fosgenación en fase gaseosa de triaminas y usar a este respecto el gas cloruro de hidrógeno recuperado de nuevo en la síntesis de fosgeno.

- 15 Tampoco en este caso se realizan indicaciones que describan en más detalle el fosgeno reciclado.

El documento US 4.581.174 describe la preparación continua de monoisocianatos y/o poliisocianatos orgánicos mediante fosgenación de la amina primaria en un circuito de mezclado con recuperación parcial de la mezcla de reacción que contiene isocianato, siendo la proporción de HCl en la mezcla recuperada inferior al 0,5 %. También en este caso se aplica que la recuperación continua del isocianato en la zona de reacción con amina libre favorece la formación de urea. La urea resultante pone en peligro el funcionamiento estable del procedimiento.

- 20 El documento GB 737 442 describe la recuperación de fosgeno a partir de la síntesis de isocianato. El fosgeno recuperado tiene un contenido de HCl del 0,5 % al 0,7 %.

Los documentos DE 10261191 A1 y WO 2004/58689 describen fosgenaciones, en las que el contenido de HCl en el flujo de productos de partida que contiene fosgeno contiene menos del 0,4 % en peso o más del 0,8 % en peso.

- 25 Estos documentos no diferencian en la problemática entre fosgenación en fase gaseosa y fase líquida y se refieren preferentemente sólo a la fosgenación en fase líquida.

Es desventajoso en todos estos procedimientos que el contenido de cloro en el fosgeno o en el transcurso de la fosgenación quede desatendido.

- 30 La solicitud internacional con el número de registro WO 2007/014936 (PCT/EP2006/064850) y la fecha de solicitud 31.07.2006 describe un procedimiento de fosgenación en fase gaseosa, en el que el contenido de cloruro de hidrógeno debía permanecer por debajo de un determinado umbral.

El documento WO 04/56758 menciona cloro como parte constituyente de fosgeno en una lista amplia de componentes secundarios, sin embargo no da a conocer ninguna enseñanza sobre la problemática especial del contenido de cloro en una fosgenación en fase gaseosa.

- 35 El documento US 3331873 da a conocer un procedimiento general para la separación de cloro de fosgeno con ayuda de carbón activo hasta obtener un contenido inferior a 25 ppm.

En el procedimiento dado a conocer no se da ninguna indicación de la problemática especial en fosgenaciones y en particular en fosgenaciones en fase gaseosa.

- 40 El documento WO 01/00569 describe la acción del contenido de bromo y compuestos que contienen bromo sobre el índice de color en fosgenaciones en fase líquida bajo una presión de hasta 10.000 kPa y una temperatura de 0 -130 °C.

En el procedimiento dado a conocer no se da ninguna indicación sobre la problemática especial en fosgenaciones en fase gaseosa.

- 45 La fosgenación en fase gaseosa se realiza habitualmente a temperaturas de 200 °C a 600 °C. Debido a estas altas temperaturas resultan requerimientos especiales en la realización del procedimiento para conseguir un funcionamiento duradero del procedimiento sin fugas mediante un aumento de la sollicitación del material y especialmente de la pared del reactor en el intervalo de alta temperatura.

- 50 Mediante las altas temperaturas en combinación con los medios de reacción corrosivos resultan requerimientos especiales del procedimiento y los materiales usados. Así se sabe por ejemplo que a altas temperaturas (a partir de aproximadamente 400 °C) se disocia fosgeno de manera autocatalítica en cloro molecular (Cl<sub>2</sub>) y monóxido de

5 carbono (CO). El cloro conduce en caso de altas temperaturas a fragilizaciones del material, probablemente mediante inclusión en el material. Los materiales fragilizados de este tipo y en particular las paredes del reactor pueden cargarse, sin embargo, por ejemplo con vibraciones inevitables en la instalación de producción y pueden rasgarse o romperse, de modo que la probabilidad de fugas se eleva. Además puede reaccionar cloro con aceros no aleados por encima de 170 °C de manera exotérmica en un denominado fuego de hierro-cloro. Esto es técnicamente problemático en particular en la manipulación del fosgeno muy tóxico.

Por tanto, el objetivo de la invención era proporcionar un procedimiento que permitiera, en la reacción de diaminas con fosgeno en la fase gaseosa para dar los correspondientes diisocianatos y cloruro de hidrógeno (HCl), una conducción de la reacción en la que pudieran reducirse las fragilizaciones del material.

10 El objetivo se solucionó mediante un procedimiento para la preparación de diisocianatos mediante reacción de las correspondientes diaminas con fosgeno en exceso estequiométrico de fosgeno en al menos una zona de reacción, en el que se seleccionan las condiciones de reacción de modo que al menos los componentes de reacción diamina, diisocianato y fosgeno estén en estas condiciones en forma gaseosa, y en el que se alimenta a la zona de reacción al menos un flujo de gas que contiene diamina y al menos un flujo de gas que contiene fosgeno,  
15 en el que la fracción en masa de cloro en el flujo que contiene fosgeno antes del mezclado con el flujo que contiene amina asciende a menos de 1000 ppm en peso.

En la fosgenación en fase gaseosa ha de tenerse como objetivo de acuerdo con la invención que los compuestos que actúan en el transcurso de la reacción, o sea productos de partida (diamina y fosgeno), productos intermedios (en particular los cloruros de mono- y dicarbamoilo que se producen de manera intermediaria), productos finales (diisocianato), así como compuestos inertes eventualmente dosificados, permanecen en las condiciones de reacción en la fase gaseosa. Si estos u otros componentes debían separarse de la fase gaseosa por deposición por ejemplo en la pared del reactor u otras piezas del aparato, entonces puede modificarse de manera indeseada mediante estas separaciones por deposición la transmisión de calor o el flujo a través de las piezas afectadas. Esto se aplica en particular para clorhidratos de amina producidos que se forman a partir de grupos amino libres y cloruro de hidrógeno (HCl), dado que los clorhidratos de amina resultantes precipitan fácilmente y pueden evaporarse de nuevo sólo con dificultad.

En una forma de realización preferente, adicionalmente al contenido de cloro reducido de acuerdo con la invención, puede ascender la fracción en masa de cloruro de hidrógeno en el flujo que contiene fosgeno tras realizar eventualmente un mezclado con fosgeno fresco antes del mezclado con el flujo que contiene amina a menos del 15 % en peso, preferentemente menos del 10 %, de manera especialmente preferente a menos del 5 % en peso.

Debido a ello se consigue que la formación de clorhidratos de amina pueda reducirse de manera decisiva, de modo que se reduzca el riesgo de formaciones de revestimiento en el reactor.

Mediante el bajo contenido de cloro de acuerdo con la invención, es decir en este documento cloro molecular (Cl<sub>2</sub>), en el fosgeno alimentado en la reacción es posible mantener tan bajo como sea posible el contenido de cloro total en el transcurso de la conversión de la diamina en el correspondiente diisocianato a pesar del cloro producido en el transcurso de la reacción mediante disociación de fosgeno, de modo que el riesgo de la fragilización del material y/o incendios de cloro-hierro pueda reducirse o incluso excluirse.

De acuerdo con la invención, el contenido de cloro en el flujo que contiene fosgeno tras realizar eventualmente un mezclado con fosgeno fresco antes del mezclado con el flujo que contiene amina asciende a menos de 1000 ppm en peso, preferentemente a menos de 500, de manera especialmente preferente a menos de 250, de manera muy especialmente preferente a menos de 100, en particular a menos de 50 y especialmente a menos de 25 ppm en peso.

De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la reacción de fosgeno con diamina en la fase gaseosa.

45 Los diisocianatos que pueden prepararse con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser isocianatos aromáticos, cicloalifáticos o alifáticos.

Los isocianatos cicloalifáticos son aquéllos que contienen al menos un sistema de anillo cicloalifático.

Los isocianatos alifáticos son aquéllos que presentan exclusivamente grupos isocianato, que están a cadenas lineales o ramificadas.

50 Los isocianatos aromáticos son aquéllos que presentan al menos un grupo isocianatos unido a al menos un sistema de anillo aromático.

Los isocianatos (ciclo)alifáticos representan en el contexto de esta solicitud de manera resumida isocianatos cicloalifáticos y/o alifáticos.

Los ejemplos de diisocianatos aromáticos son preferentemente aquéllos con 6 - 20 átomos de C, por ejemplo metileno-di(fenilisocianato) monomérico (MDI), 2,4- y/o 2,6-toluidiisocianato (TDI) y naftildiisocianato (NDI).

Los diisocianatos son preferentemente diisocianatos (ciclo)alifáticos, de manera especialmente preferente diisocianatos (ciclo)alifáticos con 4 a 20 átomos de C.

5 Los ejemplos de diisocianatos habituales son diisocianatos alifáticos tales como tetrametilendiisocianato, pentametilendiisocianato (1,5-diisocianatopentano), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, hexametilendiisocianato (1,6-diisocianatohexano), 1,8-octametilendiisocianato, 1,10-decametilendiisocianato, 1,12-dodecametilendiisocianato, 1,14-tetradecametilendiisocianato, derivados del lisindiisocianato, tetrametilxilendiisocianato (TMXDI), trimetilhexanodiisocianato o tetrametilhexanodiisocianato, así como mezclas de isómeros de 3 (o 4), 8 (o 9)-  
10 bis(isocianatometil)-tríciclo[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]decano, así como diisocianatos cicloalifáticos tales como 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 (isoforondiisocianato), 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 2,4- o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano.

15 Se prefieren 1,6-diisocianatohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano, 4,4'-di(isocianatociclohexil)metano y mezclas de isómeros de toluidiisocianato. Se prefieren especialmente 1,6-diisocianatohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano y 4,4'-di(isocianatociclohexil)metano y mezclas de isómeros de 2,4-/2,6-toluidiisocianato.

20 Para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse aquéllas diaminas para la reacción para dar los correspondientes diisocianatos, que pueden transformarse en la fase gaseosa preferentemente sin degradación significativa. En este caso son especialmente adecuadas las diaminas a base de hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 18 átomos de carbono. Los ejemplos de esto son 1,6-diaminohexano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano (IPDA) y 4,4'-diaminodiecilohexilmetano. Preferentemente se usa 1,6-diamino-hexano (HDA).

25 Igualmente pueden usarse para el procedimiento de acuerdo con la invención diaminas aromáticas que pueden transformarse en la fase gaseosa preferentemente sin degradación. Los ejemplos de diaminas aromáticas preferentes son toluidiamina (TDA), como isómero 2,4 o 2,6 o como mezcla de los mismos, diaminobenceno, naftildiamina (NDA) y 2,4'- o 4,4'-metileno(difenilamina) (MDA) o mezclas de isómeros de los mismos. Se prefieren entre éstas las diaminas, se prefiere especialmente 2,4- y/o 2,6-TDA.

Los productos de partida o también sólo uno de ellos pueden dosificarse junto con un medio inerte en el espacio de reacción.

30 Al procedimiento de acuerdo con la invención puede añadirse un medio inerte adicional. En el caso del medio inerte se trata de un medio que a la temperatura de reacción se encuentra en forma gaseosa 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 amina y/o fosgeno, sin embargo puede dosificarse también de manera separada de los flujos de productos de partida. Por ejemplo pueden usarse nitrógeno, gases nobles, tal como helio o  
35 argón o compuestos aromáticos, tales como clorobenceno, diclorobenceno, xileno, dióxido de carbono o monóxido de carbono. Preferentemente se usa nitrógeno y/o clorobenceno como medio inerte.

En general se usa el medio inerte en una cantidad de modo que el volumen de gas del medio inerte con respecto a amina o con respecto a fosgeno ascienda a más de 0,0001 a 30, preferentemente a más de 0,01 a 15, de manera especialmente preferente a más de 0,1 a 5.

40 Preferentemente se introduce el medio inerte junto con la diamina en el espacio de reacción.

45 La alimentación de fosgeno a través del flujo que contiene fosgeno al espacio de reacción puede realizarse también de modo que en lugar de un flujo individual que contiene fosgeno se alimentan varios flujos parciales que contienen fosgeno. En un caso de este tipo se añaden los flujos parciales que contienen fosgeno a un flujo total que contiene fosgeno total, y la fracción en masa del cloro en el flujo total que contiene fosgeno resulta de la fracciones en masa del cloro en los flujos parciales individuales que contienen fosgeno suponiendo la obtención de la molécula sin reacción. En este caso se usa el valor así calculado de la fracción en masa de cloro en el flujo total de fosgeno teórico.

Los flujos parciales de este tipo pueden dosificarse de la siguiente manera:

- 50 - pueden combinarse distintos flujos parciales que contienen fosgeno, por ejemplo fosgeno reciclado y fosgeno fresco, antes de la alimentación a un flujo total que contiene fosgeno y pueden alimentarse en el espacio de reacción.
- 55 - Pueden alimentarse varios flujos parciales, pudiéndose tratar respectivamente de fosgeno reciclado, fosgeno fresco o mezclas de esto, en el mismo sitio en el espacio de reacción, por ejemplo a través de varias boquillas que están dispuestas de manera paralela alrededor de una boquilla central, tal como se ha descrito por ejemplo en el documento EP 1449826 A1, mediante dosificación a través de una rendija anular, tal como se describe por ejemplo en la solicitud internacional WO 2007/028715 con el número de registro PCT/EP2006/065593 y la fecha

de solitud 23.08.2006, o mediante inyección múltiple en un espacio anular para el mezclado, antes de que este flujo se mezcle con un flujo que contiene amina dosificado a través de una boquilla central.

- Pueden dosificarse varios flujos parciales, pudiéndose tratar respectivamente de fosgeno reciclado, fosgeno fresco o mezclas de esto, en distintos sitios del espacio de reacción, de modo que se dosifica posteriormente fosgeno en el transcurso de la reacción.

Con el término "fosgeno fresco" se designa con ello un flujo que contiene fosgeno que no se ha reconducido de un procedimiento de fosgenación, sino que tras la síntesis del fosgeno, en la mayoría de los casos a partir de cloro y monóxido de carbono, no ha recorrido ninguna etapa de reacción con una conversión de fosgeno en la que se realiza más del 5 % de conversión del fosgeno preparado en la síntesis de fosgeno.

- Si se alimentan al espacio de reacción uno o varios flujos inertes adicionales, gaseosos libres de fosgeno o libres amina, entonces se consideran éstos en la práctica del procedimiento de acuerdo con la invención como un flujo parcial del flujo total que contiene fosgeno e el cálculo del flujo total que contiene fosgeno.

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención puede ser ventajoso calentar previamente los flujos de los reactivos antes del mezclado, habitualmente hasta temperaturas de 100 °C a 600 °C, preferentemente de 200 °C a 450 °C.

En el recipiente de amina se transfiere la amina preferentemente junto con un medio inerte como gas portador, tal como por ejemplo nitrógeno, en la fase gaseosa y se alimenta en la unidad de mezclado. La amina puede evaporarse sin embargo también directamente sin uso de un medio inerte. Igualmente se transfiere fosgeno desde el recipiente de fosgeno, eventualmente junto con un medio inerte, en la fase gaseosa y se conduce a la unidad de mezclado.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza el mezclado de los reactivos preferentemente en un dispositivo de mezclado que se caracteriza por un alto cizallamiento del flujo de reacción conducido por el dispositivo de mezclado. Preferentemente se usan como dispositivo de mezclado un dispositivo de mezclado estático o una boquilla mezcladora que está antepuesta al reactor. De manera especialmente preferente se usa una boquilla mezcladora.

El tipo de mezclado no desempeña ningún papel de acuerdo con la invención y puede realizarse de cualquier modo y manera, por ejemplo tal como se describe en los documentos EP-B1 699657, EP-A2 1319655, columna 1, línea 54 a columna 2, línea 24 y columna 4, línea 16 - 40, EP-A1 1275640, columna 3, línea 27 - columna 4, línea 5, EP-A2 1362847, columna 2, línea 19 - columna 3, línea 51 y columna 4, línea 40 - columna 5, línea 12, o la solicitud internacional WO 2007/028715 con el número de registro PCT/EP2006/065593 y la fecha de solicitud 23.08.2006, página 2, línea 23 a página 11, línea 22, a los que se hace referencia expresa respectivamente en el alcance de esta divulgación.

De acuerdo con la invención se usa fosgeno en exceso con respecto a grupos amino. Habitualmente se encuentra una proporción molar de fosgeno con respecto a grupos amino de 1,1 : 1 a 20 : 1, preferentemente de 1,2 : 1 a 5 : 1.

Tras el mezclado en la unidad de mezclado se conduce la mezcla en forma gaseosa de fosgeno, amina y eventualmente medio inerte en el reactor, conteniendo el reactor el espacio de reacción.

La reacción de fosgeno con amina se realiza en un espacio de reacción que está dispuesto en general en un reactor, es decir por espacio de reacción se entiende el espacio en el que se realiza la mayor parte de la reacción de los productos de partida y productos intermedios, por ejemplo al menos el 0,5 % en mol de la amina usada para dar el correspondiente isocianato, preferentemente al menos el 1 % en mol, de manera especialmente preferente al menos el 3 % en mol, de manera muy especialmente preferente al menos el 5, en particular al menos el 7 y especialmente al menos el 10 % en mol.

Por reactor se entiende el dispositivo técnico que contiene el espacio de reacción. Según esto puede tratarse de todos los espacios de reacción habituales, conocidos por el estado de la técnica, que son adecuados para la reacción de gas de una sola fase, no catalítica, preferentemente para la reacción de gas de una sola fase, no catalítica continua y que resisten las presiones moderadas exigidas. Los materiales adecuados para el contacto con la mezcla de reacción son por ejemplo metales, tal como acero, en particular acero aleado, tántalo, níquel, aleaciones de níquel, plata o cobre, vidrio, cerámica, esmalte o mezclas homogéneas o heterogéneas y piezas de los mismos. Preferentemente se usan aparatos de acero, de manera especialmente preferente reactores de acero. Las paredes del reactor pueden ser lisas o perfiladas. Como perfiles son adecuados por ejemplo hendiduras u ondas.

Pueden usarse en general los tipos de construcción de reactor conocidos por el estado de la técnica. Los ejemplos de reactores se conocen por el documento EP-B1 289840, columna 3, línea 49 - columna 4, línea 25, EP-B1 593334, WO 2004/026813, página 3, línea 24 - página 6, línea 10, WO 03/045900, página 3, línea 34 - página 6, línea 15, EP-A1 1275639, columna 4, línea 17 - columna 5, línea 17 y EP-B1 570799, columna 2, línea 1 - columna 3, línea 42, a los que se hace referencia expresa respectivamente en el alcance de esta divulgación.

Preferentemente se usan reactores tubulares.

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

10 La reacción de fosgeno con amina en el espacio de reacción se realiza a presiones absolutas de más de 10 kPa a menos de 2000 kPa, preferentemente entre 50 kPa y 1500 kPa y de manera especialmente preferente entre 70 kPa y 1000 kPa. En el caso de la reacción de aminas (ciclo)alifáticas asciende la presión absoluta de manera muy especialmente preferente a entre 70 kPa y 500 kPa, en particular de 80 kPa a 300 kPa y especialmente de 100 kPa a 200 kPa.

15 En general, la presión en las alimentaciones al dispositivo de mezclado es más alta que la presión indicada anteriormente en el reactor. Dependiendo de la elección del dispositivo de mezclado disminuye esta presión. Preferentemente, la presión en las alimentaciones es aproximadamente de 2 kPa a 200 kPa, de manera especialmente preferente de 30 kPa a 100 kPa más alta que en el espacio de reacción.

20 En una forma de realización preferente, el reactor está constituido por un haz de reactores. En una posible forma de realización, en el caso de la unidad de mezclado no debe tratarse de un dispositivo independiente, más bien puede ser ventajoso integrar la unidad de mezclado en el reactor. Un ejemplo de una unidad integrada compuesta de unidad de mezclado y reactor lo representa un reactor tubular con boquillas abridadas.

En general, la presión en el dispositivo de procesamiento es más baja que en el espacio de reacción. Preferentemente, la presión es aproximadamente de 5 kPa a 50 kPa, de manera especialmente preferente de 8 kPa a 15 kPa, más baja que en el espacio de reacción.

25 De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la reacción de fosgeno con amina en la fase gaseosa. Por reacción en la fase gaseosa ha de entenderse que la conversión de los flujos de productos de partida y los productos intermedios en los productos en el estado gaseoso reaccionan entre sí y en el transcurso de la reacción durante el paso por el espacio de reacción permanecen en la fase gaseosa en al menos el 95 %, preferentemente en al menos el 98 %, de manera especialmente preferente en al menos el 99 %, de manera muy especialmente preferente en al menos el 99,5 %, en particular en al menos el 99,8 y especialmente en al menos el 99,9 %.

Los productos intermedios son a este respecto por ejemplo los cloruros de monoamino-monocarbamóilo, cloruros de dicarbamoóilo, monoamino-monoisocianatos y cloruros de monoisocianato-monocarbamóilo así como los clorhidratos de los compuestos de amino formados a partir de las diaminas.

35 En el procedimiento de acuerdo con la invención se selecciona la temperatura en el espacio de reacción de modo que ésta se encuentre por encima de la temperatura de ebullición de la diamina usada, con respecto a las proporciones de presión parcial que imperan en el espacio de reacción. Dependiendo de la amina usada y de 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 manera especialmente preferente más de 300 °C. Por regla general asciende la temperatura a hasta 600 °C, preferentemente a hasta 550 °C.

40 El tiempo de contacto promedio de la mezcla de reacción en el procedimiento de acuerdo con la invención asciende en general a entre 0,001 segundos y menos de 5 segundos, preferentemente de más de 0,01 segundos a menos de 3 segundos, de manera especialmente preferente de más de 0,015 segundos a menos de 2 segundos. En el caso de la reacción de aminas (ciclo)alifáticas puede ascender el tiempo de contacto promedio de manera muy especialmente preferente a de 0,015 a 1,5 segundos, en particular de 0,015 a 0,5 segundos, especialmente de 0,020 a 0,1 segundos y con frecuencia de 0,025 a 0,05 segundos.

En una forma de realización preferente está caracterizado en flujo en el procedimiento de acuerdo con la invención por un número de Bodenstein de más de 10, preferentemente más de 100 y de manera especialmente preferente de más de 500.

50 En una forma de realización preferente se seleccionan las dimensiones del espacio de reacción y las velocidades de flujo de modo que exista un flujo turbulento, es decir un flujo con un número de Reynolds de al menos 2300, preferentemente al menos 2700, para la mezcla de reacción, formándose el número de Reynolds con el diámetro hidráulico del espacio de reacción.

55 Preferentemente recorre la mezcla de reacción gaseosa el espacio de reacción con una velocidad de flujo de 10 a 300 metros/segundo, preferentemente de 25 a 250 metros/segundo, de manera especialmente preferente de 40 a 230, de manera muy especialmente preferente de 50 a 200, en particular más de 150 a 190 y especialmente de 160

a 180 metros/segundo. Mediante el flujo turbulento se consiguen un tiempo de permanencia estrecho con baja desviación estándar de en la mayoría de los casos no más del 6 % tal como se describe en el documento EP 570799 y un buen mezclado. No son necesarias medidas, tales como por ejemplo el estrechamiento descrito en el documento EP-A-593 334, que además es propenso a la obstrucción.

5 El volumen 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 de reactores. Sin embargo, la reacción puede realizarse también preferentemente de manera adiabática. Esto significa que a través de la superficie exterior del volumen de reacción no fluyen flujos de energía calefactora o refrigeradora con medidas técnicas. Preferentemente tiene lugar la reacción de manera adiabática.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza preferentemente en una sola etapa. Por esto ha de entenderse que el mezclado y la reacción de los productos de partida se realiza en una etapa y en un intervalo de temperatura, preferentemente en el intervalo de temperatura mencionado anteriormente. además, el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza preferentemente de manera continua.

15 Tras la reacción se lava la mezcla de reacción gaseosa preferentemente a temperaturas mayores de 130 °C con un disolvente (extinción). Como disolventes son adecuados preferentemente hidrocarburos que eventualmente están sustituidos 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. Durante el lavado se transfiere el isocianato selectivamente en la solución de lavado. A continuación, el gas que queda y la solución de lavado obtenida se separa preferentemente por medio de rectificación en isocianato, disolvente, fosgeno y cloruro de hidrógeno. Preferentemente se usa el isocianato.

20 Después de que haya reaccionado la mezcla de reacción en el espacio de reacción, se conduce ésta al dispositivo de procesamiento con extinción. Preferentemente se trata éste en este caso de una denominada torre de lavado, separándose de la mezcla gaseosa el isocianato formado mediante condensación en un disolvente inerte, mientras que el fosgeno en exceso, el cloruro de hidrógeno y eventualmente el medio inerte recorren en forma gaseosa el dispositivo de procesamiento. Como disolventes inertes son adecuados preferentemente hidrocarburos que eventualmente están sustituidos con átomos de halógeno, tales como por ejemplo clorobenceno, diclorobenceno y tolueno. Preferentemente se mantiene en el medio de extinción seleccionado a este respecto la temperatura del disolvente inerte por encima de la temperatura de disolución del cloruro de carbamilo correspondiente a la amina. De manera especialmente preferente se mantiene a este respecto la temperatura del disolvente inerte por encima de la temperatura de fusión del cloruro de carbamilo correspondiente a la amina.

El lavado puede realizarse por ejemplo en un recipiente agitador o en otros aparatos convencionales, por ejemplo en una columna o aparato mezclador-asentador.

25 De manera técnica de procedimiento pueden usarse para un lavado en el procedimiento de acuerdo con la invención todos los aparatos y procedimientos de extracción y lavado en sí conocidos, por ejemplo aquéllos que se describen en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, 1999 Electronic Release, capítulo: Liquid - Liquid Extraction - Apparatus. Por ejemplo éstos pueden ser extracciones de una sola etapa o de múltiples etapas, preferentemente de una sola etapa, así como aquéllas en modo de conducción de corriente continua o en contracorriente preferentemente modo de conducción en contracorriente.

30 Una extinción adecuada se conoce por ejemplo por el documento EP-A1 1403248, columna 2, línea 39 - columna 3, línea 18, la solicitud de patente europea con el número de registro 06123629.5 y la fecha de solicitud 07.11.2006 o la solicitud de patente europea con el número de registro 06123621.2 y la fecha de solicitud 07.11.2006, a los que se hace referencia de manera expresa en el alcance de esta divulgación.

35 En esta zona de extinción se mezcla la mezcla de reacción que está compuesta esencialmente de los isocianatos, fosgeno y cloruro de hidrógeno así como cloro y/o bromo, de manera intensiva con el líquido inyectado. El mezclado se realiza de manera que la temperatura de la mezcla de reacción se reduzca partiendo de 200 °C a 500 °C en de 50 °C a 300 °C, preferentemente de 100 °C a 250 °C y el isocianato contenido en la mezcla de reacción se transforma mediante condensación completamente o parcialmente en las gotas de líquido inyectadas, mientras que el fosgeno y el cloruro de hidrógeno así como cloro permanecen esencialmente en la fase gaseosa completamente.

40 La proporción del isocianato contenido en la mezcla de reacción gaseosa que en la zona de extinción se transforma en la fase líquida asciende a este respecto preferentemente a del 20 % al 100 % en peso, de manera especialmente preferente del 50 % al 99,5 % en peso y en particular del 70 % al 99 % en peso, con respecto al isocianato contenido en la mezcla de reacción.

45 La mezcla de reacción fluye a través de la zona de extinción preferentemente de arriba abajo. Por debajo de la zona de extinción está dispuesto un recipiente colector, en el que la fase líquida se deposita, se acumula y se separa a través de una salida del espacio de reacción y se procesa posteriormente. La fase gaseosa que queda se separa a través de una segunda salida del espacio de reacción y se procesa igualmente.

La extinción puede realizarse por ejemplo tal como se describe en el documento EP 1403248 A1, o tal como se describe en el documento WO 2005/123665.

5 Las gotas de líquido se generan para ello por medio de boquillas pulverizadoras de una sola sustancia o de dos sustancias, preferentemente boquillas pulverizadoras de una sola sustancia y generan dependiendo de la forma de realización un ángulo de conicidad de pulverización de 10 ° a 140 °, preferentemente de 10 ° a 120 °, de manera especialmente preferente de 10 ° a 100 °.

10 El líquido que se inyecta a través de las boquillas pulverizadoras debe presentar una buena solubilidad para isocianatos. Preferentemente se usan disolventes orgánicos. En particular se usan disolventes aromáticos que pueden estar sustituidos con átomos de halógeno. Los ejemplos de líquidos de este tipo son tolueno, benceno, nitrobenceno, anisol, clorobenceno, diclorobenceno (orto, para), triclorobenceno, xileno, hexano, isoftalato de dietilo (DEIP), tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF) y sus mezclas, preferentemente monoclorobenceno.

15 En una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención, en el caso del líquido inyectado se trata de una mezcla de isocianatos, una mezcla de isocianatos y disolventes o de isocianato, pudiendo presentar el líquido de extinción respectivamente usado proporciones de compuestos de bajo punto de ebullición, tales como HCl y fosgeno. Preferentemente se usa a este respecto el isocianato que se prepara en el respectivo procedimiento. Dado que mediante la reducción de la temperatura en la zona de extinción se detiene la reacción, pueden excluirse reacciones secundarias con los isocianatos inyectados. La ventaja de esta forma de realización se encuentra en particular en que puede prescindirse de una separación del disolvente.

20 En una forma de realización preferente alternativa, en el caso del medio inerte que se usa junto con al menos uno de los productos de partida, y en el caso del disolvente que se usa en la extinción se trata del mismo compuesto, de manera muy especialmente preferente se usa en este caso monoclorobenceno.

Las bajas cantidades de productos secundarios que permanecen en el isocianato pueden separarse del isocianato deseado por medio de rectificación adicional, mediante separación destilativa con un gas inerte o también cristalización, preferentemente mediante rectificación.

25 En la etapa de purificación opcional posterior se separa el isocianato, preferentemente mediante rectificación del disolvente. Igualmente puede realizarse en este caso aún la separación de impurezas residuales, que comprenden en particular cloro, sin embargo también cloruro de hidrógeno, medio inerte y/o fosgeno, tal como se describe por ejemplo en el documento DE-A1 10260092.

30 De la extinción y/o de la etapa de purificación se obtienen flujos de sustancia que están compuestos esencialmente de fosgeno y/o gas cloruro de hidrógeno, sin embargo pueden contener también proporciones de cloro. De al menos una parte de estos flujos de sustancia que contienen fosgeno y/o gas cloruro de hidrógeno así como cloro, que se reconducen de nuevo a la reacción, se separa de acuerdo con la invención cloro de fosgeno, de modo que la fracción en masa de cloro en el flujo que contiene fosgeno tras realizar eventualmente el mezclado con fosgeno fresco antes del mezclado con el flujo que contiene amina ascienda de acuerdo con la invención a menos de 1000 ppm en peso.

35 Puede describirse una forma de realización concebible cuando el flujo de gas que contiene fosgeno presenta un contenido en masa de cloro de al menos 0,05 ppm en peso, o incluso de al menos 0,1 ppm en peso, en otro caso incluso de al menos 1 ppm en peso. Son concebibles también al menos 5 ppm en peso.

40 Puede describirse una forma de realización concebible cuando el flujo de gas que contiene fosgeno presenta un contenido en masa de bromo de al menos 0,005 ppm en peso, o incluso de al menos 0,01 ppm en peso, en otros caso incluso de al menos 0,1 ppm en peso. Son concebibles también al menos 0,5 ppm en peso.

La separación de la mezcla que contiene cloruro de hidrógeno y/o fosgeno y/o disolvente y/o cloro se realiza preferentemente por medio de condensación parcial y/o rectificación y/o lavado. Preferentemente se realiza la separación en una combinación de una rectificación y un lavado en orden discrecional.

45 Lavado

Los medios de lavado preferentes son los disolventes expuestos anteriormente como medios de extinción. De manera especialmente preferente se usan como medio de lavado y como medio de extinción los mismos disolventes.

50 En caso de un lavado y una rectificación combinados se separa por lavado el fosgeno del flujo que contiene cloruro de hidrógeno mediante lavado con un medio de lavado, preferentemente tolueno, clorobenceno o diclorobenceno, de manera especialmente preferente clorobenceno. A este respecto se produce un medio de lavado cargado con fosgeno y cloruro de hidrógeno así como por regla general cloro. La separación de fosgeno, cloruro de hidrógeno (HCl) y cloro molecular (Cl<sub>2</sub>) de este medio de lavado cargado según el lavado se realiza preferentemente de manera destilativa.



El lavado se hace funcionar a presiones de 100 kPa a 1000 kPa absolutos, preferentemente de 100 kPa a 500 kPa absolutos.

El lavado se hace funcionar preferentemente a temperaturas de -5 °C a -40 °C, preferentemente de -15 °C a -35 °C, de manera especialmente preferente de -20 °C a -30 °C.

- 5 De manera técnica de procedimiento pueden usarse para un lavado de este tipo en el procedimiento de acuerdo con la invención todos los aparatos y procedimientos de absorción en sí conocidos, por ejemplo aquéllos que se describen en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, 2000 Electronic Release, capítulo: "Absorption" y allí preferentemente en los subcapítulos "Design of Absorption Systems", "Design of Absorption Equipment" y "Design of Desorption Equipment". Por ejemplo estos pueden ser absorciones de una sola etapa o de múltiples etapas, preferentemente de múltiples etapas, así como aquéllas en modo de conducción de corriente continua o en contracorriente, preferentemente en modo de conducción en contracorriente.

Preferentemente se usan columnas de plataforma de válvulas, de fondo perforado, empaquetadas o de cuerpos llenadores así como columnas pulsadas o aquéllas con módulos giratorios. Preferentemente es posible distribuir finamente el líquido de lavado mediante una boquilla y llevarlo a contacto con la fase gaseosa.

- 15 A este respecto se realiza de acuerdo con la invención la separación de modo que se produzca un flujo de fosgeno que contiene, eventualmente tras el mezclado con fosgeno fresco, un contenido de cloro inferior a 1000 ppm en peso.

Para ello se ajusta la proporción de cantidades de la mezcla que va a separarse con respecto al líquido de lavado hasta de 5:1 a 0,5:1, preferentemente de 3:1 a 1:1 y de manera especialmente preferente de 2,5:1 a 1,5:1.

- 20 Como otra forma de realización se menciona el uso de líquidos iónicos como líquido de lavado, tal como se ha descrito por ejemplo en el documento WO 2006/029788, allí especialmente página 2, línea 39 a página 11, línea 25.

#### Condensación parcial

- 25 Como alternativa o adicionalmente puede separarse el cloro mediante una condensación parcial del flujo que contiene fosgeno y cloruro de hidrógeno, según el procedimiento, tal como se ha descrito ya en el documento WO 2004/56758, allí preferentemente desde la página 11, línea 14 hasta la página 13, línea 16 así como en el ejemplo. Se hace referencia expresa a la divulgación por el presente documento.

- 30 Preferentemente se realiza esto mediante separación de una mezcla de sustancias que contiene cloruro de hidrógeno y fosgeno así como cloro, eventualmente disolvente, compuestos de bajo punto de ebullición y compuestos inertes, en primer lugar en al menos una condensación parcial o completa, preferentemente parcial del flujo que contiene fosgeno y cloruro de hidrógeno, así como eventualmente disolvente, entonces se realiza una rectificación o separación por destilación en una columna para separar cloruro de hidrógeno y cloro del producto de fondo fosgeno y a continuación preferentemente un lavado del producto de cabeza cloruro de hidrógeno con el disolvente de procedimiento para la absorción del fosgeno en el disolvente de procedimiento. Para la separación de restos de disolvente y/o cloro y/o cloruro de hidrógeno del fosgeno puede realizarse a continuación su purificación posterior por medio de adsorción, por ejemplo en carbón activo o mediante otros procedimientos adecuados.

La condensación parcial puede realizarse eventualmente en múltiples etapas y en distintos niveles de temperatura y presión, a continuación puede realizarse otra rectificación o separación por destilación en una columna para la separación de cloruro de hidrógeno y/o cloro del fosgeno condensado.

- 40 La condensación parcial de fosgeno de la mezcla producida que contiene cloruro de hidrógeno, fosgeno, cloro, así como eventualmente disolvente y compuestos inertes se realiza en una sola etapa o preferentemente en múltiples etapas a temperaturas de -40 °C, que pueden alcanzarse por medio de agentes de refrigeración, hasta 40 °C, que pueden alcanzarse por medio de agua de refrigeración, dependiendo de la presión en la parte de reacción.

#### Rectificación

- 45 La rectificación para la separación de cloro y eventualmente cloruro de hidrógeno del fosgeno condensado, así obtenido, se realiza a una temperatura de fondo de 5 °C a 150 °C, preferentemente de 5 °C a 50 °C, una presión de cabeza de 100 kPa a 3500 kPa, preferentemente de 150 kPa a 400 kPa y una temperatura de cabeza de -20 °C a 30 °C, preferentemente de -10 °C a 0 °C.

La rectificación puede realizarse en columnas de destilación habituales en el comercio con por ejemplo de 3 a 30, preferentemente de 5 a 25 etapas teóricas de separación.

- 50 Como alternativa puede separarse el cloro y eventualmente el cloruro de hidrógeno también mediante separación por destilación con un gas inerte tal como nitrógeno, el vapor de disolvente de procedimiento, fosgeno u otra sustancia gaseosa o que va a evaporarse del fosgeno reconducido.

Adsorción en carbón activo

5 El flujo de fosgeno que procede de una planta de preparación de fosgeno u obtenido tras la destilación de la mezcla que contiene fosgeno y cloruro de hidrógeno puede presentar ya un contenido de cloro bajo de modo que éste cumpla el criterio de acuerdo con la invención, sin embargo puede ser necesario también aún otro tratamiento posterior.

Un tratamiento posterior de este tipo puede realizarse preferentemente mediante absorción del cloro contenido en el fosgeno en carbón activo, tal como se ha descrito por ejemplo en el documento US 3331873.

10 El carbón activo puede adsorber cantidades considerables de cloro, por ejemplo de hasta el 20 % en peso, preferentemente de hasta el 16 % en peso y puede regenerarse mediante calentamiento hasta temperaturas por encima de 70 °C, preferentemente 150 - 250 °C.

15 El carbón activo que puede usarse en el procedimiento, puede ser un carbón activo habitual en el comercio discrecional. El modo de acción depende a este respecto en parte de una gran proporción de su superficie con respecto a su masa. Los carbones activos pueden obtenerse en distintos grados de porosidad de las partículas individuales. Para el procedimiento son adecuados tanto aquellos carbones activos de minerales como carbones activos obtenidos de sustancias animales o vegetales. Un carbón activo con un radio de poro relativamente bajo, por ejemplo de aproximadamente 2 a 3,5, preferentemente de 2 a 3 y de manera especialmente preferente de aproximadamente 2,5 Å, ha resultado especialmente eficaz y por tanto ha de preferirse.

El carbón activo puede encontrarse en cuerpos moldeados discrecionales, por ejemplo como cordones, polvo, comprimidos, granulado, piezas moldeadas o material extruido.

20 Se prefiere una torre rellena o una columna rellena, tal como se usan habitualmente para la separación de componentes de mezclas por medio de carbón activo. También pueden usarse otros aparatos, tales como recipientes equipados con agitadores fuertes y rápidos con capas de filtro. Preferentemente están previstos dispositivos para el calentamiento o enfriamiento del carbón activo. El propio procedimiento puede realizarse de manera discontinua o preferentemente de manera continua.

25 En una forma de realización a modo de ejemplo del procedimiento se conduce un flujo de fosgeno que contiene cloro en una torre de absorción, que está cargada con carbón activo y rodeada por un intercambiador de calor por el que circula de manera continua solución salina de refrigeración. El fosgeno bruto entra en la columna, que está enfriada hasta una temperatura por debajo de 8 °C, preferentemente de 0 a -10 °C y se mantiene a esta temperatura, en su extremo inferior y fluye por el carbón activo. El fosgeno purificado abandona la columna en su extremo superior o en la proximidad a éste.

30 Para la regeneración puede calentarse el carbón activo usado hasta una temperatura de al menos 70 °C, preferentemente de 150 - 250 °C.

35 Para la regeneración puede conducirse un flujo de un gas inerte en las condiciones de regeneración, por ejemplo nitrógeno, argón, dióxido de carbono o preferentemente monóxido de carbono, con una velocidad de flujo de 120 - 370 kg/m<sup>2</sup> de sección transversal del lecho de carbón activo y durante una hora a través del carbón activo hasta que éste esté prácticamente libre de fosgeno, es decir que contenga menos del 0,05 % en volumen de fosgeno.

40 De acuerdo con la invención preferentemente se realiza la separación de fosgeno, disolvente de la extinción, o sea preferentemente monoclorobenceno, cloruro de hidrógeno y cloro en las siguientes combinaciones preferentes de etapas de procedimiento, en particular una combinación de condensación parcial y lavado o una combinación de condensación parcial y rectificación.

La mezcla que va a separarse está compuesta por regla general tal como sigue:

- disolvente de extinción del 2 - 60 % en peso, preferentemente del 5 % al 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 - 30 % en peso,
- fosgeno del 20 - 95 % en peso, preferentemente del 40 - 85 % en peso, de manera especialmente preferente del 60 - 75 % en peso,
- cloruro de hidrógeno del 1 - 50 % en peso, preferentemente del 2 - 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 - 20 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 5 -15 % en peso,
- cloro de 10 - 10000 ppm en peso, preferentemente de 100 - 5000 ppm en peso, de manera especialmente preferente de 250 - 3000 ppm en peso y de manera muy especialmente preferente de 500 - 2000 ppm en peso,
- 50 - bromo de 0,01 - 100 ppm en peso, preferentemente de 0,05 - 50 ppm en peso, de manera especialmente preferente de 0,1 - 10 ppm en peso y de manera muy especialmente preferente de 0,2 - 10 ppm en peso, así como
- diisocianato, sus productos intermedios y productos secundarios (en total) del 0 - 10 % en peso, preferentemente del 0 - 5 % en peso, de manera especialmente preferente de 10 ppm en peso - 3 % en peso y de manera muy especialmente preferente de 100 ppm en peso al 1 % en peso,

con la condición de que la suma resulte el 100 % en peso.

En una primera forma de realización preferente, tal como está representada en la figura 1, se conduce esta mezcla  $a_i$  que va a separarse en una etapa a) a una condensación parcial de la que se obtiene un condensado  $a_H$  que contiene predominantemente disolvente, cantidades empobrecidas de fosgeno y trazas de cloruro de hidrógeno y cloro, así como un flujo en forma gaseosa  $a_L$  que está compuesto predominantemente de fosgeno, cloruro de hidrógeno y cloro así como cantidades subordinadas de disolvente. Esta condensación parcial se hace funcionar por regla general a una presión de 10 kPa a 2000 kPa abs, preferentemente de 20 a 1000, de manera especialmente preferente de 50 a 500 y de manera muy especialmente preferente de 80 a 200 kPa abs. El flujo que sale de la condensación tiene por ejemplo una temperatura de -5 °C a -40 °C, preferentemente de -15 °C a -35 °C, de manera especialmente preferente de -20 °C a -30 °C.

El flujo  $a_L$  en forma gaseosa así obtenido se conduce entonces a un lavado b), en el que este flujo se trata preferentemente en contracorriente con un líquido de lavado  $b_i$ , tal como se ha descrito anteriormente. Preferentemente, el líquido de lavado y el disolvente en la mezcla que va a separarse son los mismos. Del lavado b) se obtiene un flujo en forma gaseosa  $b_g$ , del que se han separado casi completamente el fosgeno y disolvente y que está compuesto esencialmente de cloruro de hidrógeno, cloro. Además puede estar contenido líquido de lavado por ejemplo mediante arrastre. Las partes constituyentes líquidas del flujo  $b_g$  pueden separarse mediante desflemadores o separadores de gotitas conectados posteriormente.

El flujo  $b_g$  puede conducirse entonces tras eventualmente otras etapas de purificación a procedimientos para el aprovechamiento de cloruro de hidrógeno, por ejemplo tal como se ha descrito en el documento DE 10235476 (que corresponde a US 6916953).

En caso de un aprovechamiento de este tipo de cloruro de hidrógeno puede tratarse preferentemente de una preparación de cloro, de manera especialmente preferente de una electrolisis o de manera muy especialmente preferente de un procedimiento Deacon.

La salida líquida  $b_l$  de la etapa de lavado b) está compuesta entonces predominantemente de líquido de lavado, en el que se encuentra la mayor parte del fosgeno conducido en la etapa b) del flujo  $a_L$ . Adicionalmente puede encontrarse también aún cloruro de hidrógeno en bajas cantidades en el líquido de lavado además de trazas de cloro.

El lavado se desarrolla preferentemente de modo que presenta de 2 a 25 etapas termodinámicas, de manera especialmente preferente de 5 a 20 y de manera muy especialmente preferente de 10 a 15 etapas termodinámicas.

El lavado se hace funcionar por regla general a una presión de 10 kPa a 2000 kPa abs, preferentemente de 20 kPa a 1000 kPa, de manera especialmente preferente de 50 kPa a 500 kPa y de manera muy especialmente preferente de 80 kPa a 200 kPa abs. La temperatura del medio de lavado asciende por ejemplo a de -5 °C a -40 °C, preferentemente de -15 °C a -35 °C, de manera especialmente preferente de -20 °C a -30 °C.

La proporción de cantidades de la mezcla de reacción con respecto al líquido de lavado asciende por ejemplo a de 5:1 a 0,5:1, preferentemente de 3:1 a 1:1 y de manera especialmente preferente de 2,5:1 a 1,5:1.

Los flujos  $b_l$  y  $a_H$  se combinan entonces y se conducen a una rectificación c), en la que se separan esencialmente los compuestos de bajo punto de ebullición cloro y cloruro de hidrógeno de fosgeno y líquido de lavado. En una forma de realización preferente contiene la rectificación c) únicamente una parte de separación, es decir el flujo de entrada a la rectificación c) se alimenta por encima de los módulos de acción separadora en la rectificación. La parte de separación comprende por regla general de 5 a 30, preferentemente de 10 a 25 y de manera especialmente preferente de 15 a 20 etapas teóricas de separación. En una forma de realización menos preferente puede contener la rectificación c) adicionalmente también una parte de concentración de 2 a 10 etapas teóricas de separación. La rectificación c) se hace funcionar por regla general a una temperatura de cabeza de 0 °C a 25 °C, preferentemente de 5 °C a 20 °C y de manera especialmente preferente de 10 °C a 15 °C, una temperatura de fondo de 20 °C a 80 °C, preferentemente de 30 °C a 70 °C y de manera especialmente preferente de 40 °C a 60 °C, así como una presión de 100 kPa a 5 kPa abs, preferentemente de 2 kPa a 3,5 kPa abs.

La rectificación puede hacerse funcionar por ejemplo con una proporción de retorno de 1 a 20, preferentemente de 3 a 15 y de manera especialmente preferente de 5 a 12.

El flujo de compuestos de alto punto de ebullición  $c_H$  está compuesto esencialmente de fosgeno y líquido de lavado. El flujo de vapores  $c_L$  puede contener además de cloruro de hidrógeno y cloro aún bajas cantidades de fosgeno y líquido de lavado.

En una forma de realización preferente se condensa parcialmente el flujo de vapores  $c_L$  en una etapa d), el condensado  $d_H$  se reconduce a la etapa c). El flujo gaseoso  $d_L$ , que contiene predominantemente cloruro de hidrógeno y cloro además de algo de fosgeno, se conduce entonces a la etapa a).

- En caso de que el fosgeno fresco alimentado al proceso total presente una alta proporción de cloro, por ejemplo por encima de 2, preferentemente por encima de 10, de manera especialmente preferente por encima de 20, de manera muy especialmente preferente por encima de 50 y en particular por encima de 100 ppm en peso, que debe separarse en el procedimiento de acuerdo con la invención, entonces se conduce este fosgeno fresco que contiene
- 5 cloro antes de la reacción con la amina de acuerdo con la invención al menos parcialmente, preferentemente de manera completa a través de módulos de acción separadora de una columna de rectificación. Esto puede realizarse por ejemplo alimentándose este fosgeno fresco que contiene cloro preferentemente a la etapa c), de manera especialmente preferente en las mismas etapas de separación que los otros flujos que se alimentan a la etapa c). Esto puede realizarse por ejemplo mediante mezclado con los flujos  $b_1$  y  $a_H$  y alimentación posterior a la etapa c).
- 10 Preferentemente, esta columna de rectificación es parte constituyente de la separación de la mezcla de cloruro de hidrógeno y fosgeno así como eventualmente medio inerte de la etapa de reacción de la fosgenación en fase gaseosa.
- El flujo  $c_H$  se alimenta entonces a una última rectificación e), en la que se separan fosgeno y el líquido de lavado uno de otro. Preferentemente, la etapa e) debía presentar al menos una parte de separación de 2 a 20, preferentemente
- 15 de 5 a 15, de manera especialmente preferente de 6 a 10 etapas teóricas de separación, de modo que el flujo de compuestos de alto punto de ebullición  $e_H$  obtenido en el fondo este compuesto esencialmente de líquido de lavado puro y se retire el flujo de compuestos de bajo punto de ebullición  $e_L$  sin rectificación a través de módulos de acción separadora en la cabeza de la rectificación e). En este caso, el flujo  $e_H$  está compuesto esencialmente de líquido de lavado y fosgeno y puede reconducirse preferentemente sin purificación adicional a la fosgenación, dado que el
- 20 líquido de lavado en la fosgenación en fase gaseosa actúa entonces como medio inerte.
- En una forma de realización especialmente preferente presenta la etapa e) tanto una parte de concentración de preferentemente de 0,5 a 10, preferentemente de 1 a 5 etapas teóricas de separación como una parte de separación de 2 a 20, preferentemente de 5 a 15 y de manera especialmente preferente de 6 - 10 etapas teóricas de separación
- 25 y se hace funcionar a una temperatura de cabeza de 5 °C a 80 °C, preferentemente de 10 °C a 60 °C y de manera especialmente preferente de 20 °C a 40 °C, una temperatura de fondo de 100 °C a 200 °C, preferentemente de 130 °C a 180 °C y de manera especialmente preferente de 150 °C a 175 °C, así como una presión de 100 kPa a 500 kPa abs, preferentemente de 200 kPa a 350 kPa abs.
- A este respecto se hace funcionar la rectificación de la etapa e) por ejemplo con una proporción de retorno de 0,1 a 10, preferentemente de 0,2 a 5 y de manera especialmente preferente de 0,5 a 2.
- 30 El flujo de vapores  $e_L$  obtenido a este respecto está compuesto esencialmente de fosgeno puro que puede usarse entonces preferentemente sin purificación adicional en la fosgenación. El flujo de compuestos de alto punto de ebullición  $e_H$  está compuesto esencialmente de líquido de lavado puro que puede usarse entonces preferentemente sin purificación adicional en el lavado b) y/o la extinción.
- En una segunda forma de realización se realizan todas las etapas de la primera forma de realización, con la
- 35 diferencia de que las etapas de destilación c) y e) están combinadas conjuntamente en una columna de pared separadora. Esta columna de pared separadora está realizada preferentemente de modo que el lado de entrada presenta únicamente una parte de separación y el lado de salida exclusivamente una parte de concentración. La pared separadora separa entonces los volúmenes de gas del lado de entrada y de salida uno de otro.
- El volumen de gas del lado de entrada está unido entonces a su vez preferentemente con una condensación parcial
- 40 d). En una forma de realización de este tipo se extrae el flujo  $c_L$  del volumen de gas del lado de entrada, el flujo  $e_L$ , que está compuesto esencialmente de fosgeno, se extrae del volumen de gas del lado de salida y el flujo  $e_H$ , que está compuesto esencialmente del líquido de lavado, se extrae del fondo común del lado de salida y entrada.
- En una tercera forma de realización alternativa se realizan de nuevo todas las características de la primera forma de realización y se combinan las etapas de destilación c) y e) igualmente de manera conjunta en una columna de pared
- 45 separadora. Sin embargo, esta columna de pared separadora está realizada a este respecto preferentemente de modo que tanto el lado de entrada como el lado de salida presentan ambos una parte de separación y una parte de concentración. El volumen de compuestos de bajo punto de ebullición y de compuestos de alto punto de ebullición están unidos entonces entre sí respectivamente a través de módulos de acción separadora. La pared separadora separa el lado de entrada y de salida uno de otro.
- 50 El volumen de gas común está unido a su vez preferentemente con una condensación parcial d). En una forma de realización de este tipo se extrae el flujo  $c_L$  del volumen de gas común, el flujo  $e_L$ , que está compuesto esencialmente de fosgeno, se extrae ahora en el lado de salida como compuestos de punto de ebullición medio y el flujo  $e_H$ , que está compuesto esencialmente del líquido de lavado, se extrae del fondo común del lado de salida y de entrada.
- 55 De acuerdo con la invención se prefieren aquellas combinaciones de etapas de procedimiento para la separación de mezclas que contienen fosgeno, disolvente de la extinción o líquido de lavado de la etapa b), cloruro de hidrógeno y cloro, en las que el líquido de lavado se ha purificado, antes de que se reconduzca al lavado b) y/o a la extinción, al menos una vez mediante rectificación a través de al menos una etapa teórica de destilación.

En caso de que el fosgeno fresco alimentado al procedimiento total presente una alta proporción de cloro, es decir por encima de los valores límite indicados anteriormente, que debe separarse en el procedimiento de acuerdo con la invención, entonces se prefieren adicionalmente de acuerdo con la invención aquellas combinaciones de etapas de procedimiento, en las que el fosgeno se haya purificado, antes de que se conduzca a la fosgenación, al menos una vez mediante rectificación a través de al menos una etapa teórica de destilación.

El bajo contenido de cloro de acuerdo con la invención puede alcanzarse preferentemente tal como sigue:

1) el fosgeno fresco alimentado al procedimiento presenta el cloro bajo exigido.

Pueden conseguirse los bajos contenidos de cloro mediante un tratamiento del fosgeno fresco alimentado al procedimiento de acuerdo con la invención, por ejemplo con carbón activo, o mediante una realización de procedimiento especial en la síntesis de fosgeno a partir de cloro y monóxido de carbono.

Con frecuencia se prepara fosgeno mediante puesta en contacto de monóxido de carbono con cloro molecular ( $\text{Cl}_2$ ) en soportes adecuados, preferentemente carbón activo. Dado que la formación de fosgeno es fuertemente exotérmica, se realiza ésta preferentemente en reactores de haces tubulares, en los que el apilamiento de soporte se calienta mediante la reacción exotérmica hasta temperaturas de hasta 400 °C, reduciéndose la temperatura sin embargo con el paso a través de los tubos hasta de 40 °C a 150 °C. El calor de reacción liberado se evacúa a este respecto mediante medios portadores de calor adecuados, por ejemplo agua. A este respecto se presenta en la mayoría de los casos presión normal o sobrepresión ligera.

Si la preparación de fosgeno se realiza con un exceso estequiométrico de monóxido de carbono y tiempo de permanencia suficientemente largo, entonces se consigue por regla general una reacción completa del cloro. El fosgeno obtenido de esta manera contiene aún bajas cantidades de monóxido de carbono. Sin embargo, esto no tiene repercusión desventajosa sobre la aplicación en la fosgenación, dado que el monóxido de carbono contenido actúa como gas inerte en la fosgenación en fase gaseosa.

2) Si el fosgeno fresco presenta un contenido de cloro relativamente alto, por ejemplo por encima de 2, preferentemente por encima de 10, de manera especialmente preferente por encima de 20, de manera muy especialmente preferente por encima de 50 y en particular por encima de 100 ppm en peso, entonces no puede conducirse el fosgeno fresco de acuerdo con la invención directamente a la reacción con la amina, sino que se introduce en primer lugar al menos parcialmente, preferentemente de manera completa en la separación de la mezcla obtenida a partir de la fosgenación, que contiene fosgeno y cloruro de hidrógeno, donde los restos de cloro junto con cloruro de hidrógeno se separan del fosgeno. Esto representa una forma de realización preferente de la presente invención.

Esto es ventajoso, dado que debido a ello puede separarse antes de la fosgenación el cloro producido mediante disociación del fosgeno o que procede de la preparación del fosgeno.

A la separación del cloruro de hidrógeno/fosgeno puede conectarse posteriormente una unidad de adsorción, preferentemente un filtro de carbón activo, en el flujo de hidrocarburo evacuado de la separación, en la que se separan trazas del medio de lavado del cloruro de hidrógeno producido.

El diisocianato preparado según el procedimiento de fosgenación en fase gaseosa es adecuado de manera excelente para la preparación de poliisocianatos para su uso en plásticos que contienen grupos uretano, isocianurato, amida y/o urea según el procedimiento de poliadición de poliisocianato. Se usan además para la preparación de mezclas de poliisocianato modificadas con grupos uretano, biuret y/o isocianurato. Las mezclas de poliisocianatos de este tipo de diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos se usan en particular para la fabricación de revestimientos y lacas de poliuretano estables frente a la luz así como en poliuretanos termoplásticos.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de diisocianatos mediante reacción de las correspondientes diaminas con fosgeno en exceso estequiométrico de fosgeno en al menos una zona de reacción, en el que se seleccionan las condiciones de reacción de modo que en estas condiciones al menos los componentes de reacción diamina, diisocianato y fosgeno estén en forma gaseosa, y  
5 en el que se alimenta a la zona de reacción al menos un flujo de gas que contiene diamina y al menos un flujo de gas que contiene fosgeno, en el que la fracción en masa de cloro en el flujo que contiene fosgeno antes del mezclado con el flujo que contiene amina asciende a menos de 1000 ppm en peso.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** al flujo de gas que contiene diamina y/o que contiene fosgeno se añade al menos un medio inerte, de modo que el volumen de gas del medio inerte con respecto a amina o con respecto a fosgeno asciende a más de 0,0001 a 30.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la reacción de fosgeno con diamina en el espacio de reacción se realiza a presiones absolutas de más de 10 kPa a menos de 2000  
15 kPa.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la reacción de fosgeno con diamina en el espacio de reacción se realiza a temperaturas de más de 200 °C hasta 600 °C.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el tiempo de contacto promedio de la mezcla de reacción asciende a entre 0,001 segundos y menos de 5 segundos.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la proporción molar de fosgeno con respecto a grupos amino asciende a de 1,1 :1 a 20 : 1.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la corriente en el espacio de reacción presenta un número de Bodenstein de más de 10.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la fracción en masa de cloruro de hidrógeno en el flujo que contiene fosgeno tras realizar dado el caso un mezclado con fosgeno fresco antes del mezclado con el flujo que contiene amina asciende a menos del 15 % en peso.
- 25 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** el medio inerte es clorobenceno.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el isocianato se selecciona del grupo que está constituido por 1,6-diisocianatohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano, 4,4'-di(isocianatociclohexil)metano y mezclas de isómeros de 2,4-/2,6-tolulendiisocianato.
- 30 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** fosgeno fresco con una proporción de cloro molecular (Cl<sub>2</sub>) por encima de 2 ppm en peso se conduce, antes de la reacción con la amina, de acuerdo con la invención al menos parcialmente para la separación del cloro del fosgeno a través de módulos de acción separadora de una columna de rectificación.
- 35 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** la columna de rectificación es parte constituyente de la separación de una mezcla de cloruro de hidrógeno y fosgeno así como, dado el caso, medio inerte.
- 40 13. Uso de fosgeno con un contenido de cloro molecular (Cl<sub>2</sub>) inferior a 1000 ppm en peso en la preparación de diisocianatos a partir de diaminas en una fosgenación en fase gaseosa.

Fig. 1

