

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 649**

51 Int. Cl.:

C07C 263/20 (2006.01)

C07C 265/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2009** **E 11189080 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016** **EP 2423183**

54 Título: **Procedimiento para la producción simultánea de mezclas diferentes de isómeros de diisocianato de la serie del difenilmetano**

30 Prioridad:

06.10.2008 EP 08165930

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

09.06.2016

73 Titular/es:

HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC (100.0%)
500 Huntsman Way
Salt Lake City, UT 84108, US

72 Inventor/es:

KOOLE, JOHANNES LODEWIJK;
ZIJL, ADOLF DAAN y
CARR, ROBERT HENRY

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 573 649 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).

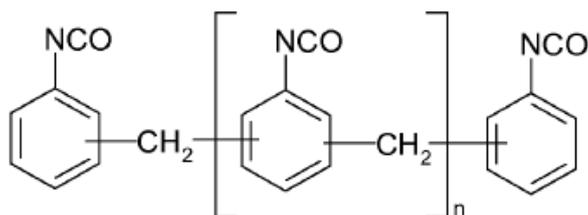
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN SIMULTÁNEA DE MEZCLAS DIFERENTES DE ISÓMEROS DE DIISOCIANATO DE LA SERIE DEL DIFENILMETANO

DESCRIPCIÓN

5

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción simultánea de mezclas diferentes de isómeros de diisocianato de la serie del difenilmetano.

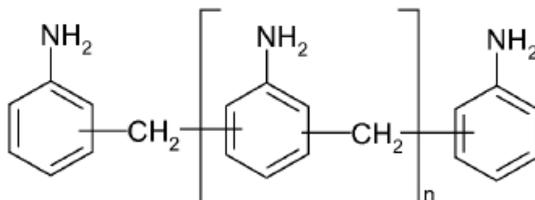
10 Los isocianatos aromáticos son importantes materiales de partida para la producción de materiales de poliuretano. En relación con esto, los diisocianatos y poliisocianatos de la serie del difenilmetano (MDI) desempeñan el mayor papel, de manera cuantitativa. Se entiende que los poliisocianatos de la serie del difenilmetano representan isocianatos y mezclas de isocianatos del siguiente tipo:



15

en el que n representa un número natural superior o igual a cero.

20 De manera similar, se entiende que las poliaminas de la serie del difenilmetano representan compuestos y mezclas de compuestos del siguiente tipo:



25

en el que n representa un número natural superior o igual a cero.

Se conoce que los diisocianatos y poliisocianatos de la serie del difenilmetano (MDI) se producen mediante fosgenación de las correspondientes diaminas y poliaminas de la serie del difenilmetano (MDA). Las diaminas y poliaminas de la serie del difenilmetano (MDA) se producen a su vez mediante condensación de anilina y formaldehído. Los correspondientes diisocianatos, 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI, que se describen en los círculos de especialistas como compuestos de 2 anillos (es decir, binucleares) de MDI (es decir, diisocianatos de la serie del difenilmetano), se obtienen mediante fosgenación de diaminas de la serie del difenilmetano. Sin embargo, durante la condensación de anilina y formaldehído, la MDA (metilendifenildiamina) de 2 anillos (es decir, binuclear), también continúa reaccionando adicionalmente con formaldehído y anilina para formar tipos de MDA de más núcleos (es decir, polinucleares o policíclicos), que tras la fosgenación constituyen el contenido polinuclear en el MDI polimérico (es decir, poliisocianatos de la serie del difenilmetano).

La mezcla de MDI crudo producida en la fosgenación puede separarse en la separación polímero/monómero mediante simple evaporación o destilación para dar MDI de 2 núcleos (es decir, MDI monomérico) y una fracción de MDI de polímero (es decir, MDI polimérico o PMDI). La mezcla de isómeros de la fracción de MDI de 2 núcleos contiene, además de los diisocianatos 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI, algunos componentes secundarios tales como residuos de disolvente o derivados de isocianato de fenilo.

Se conocen muchas variaciones de procedimiento diferentes para la producción y el tratamiento final de la mezcla de poliaminas, la producción y el tratamiento final de la mezcla de poliisocianatos y la producción de una corriente de diisocianato o predominantemente de diisocianato. Todos estos métodos anteriores son adecuados para la aplicación posterior de la presente invención.

Según la técnica anterior, se separa la fracción de MDI de 2 núcleos monomérico, mediante destilación o mediante cristalización, en una corriente que es esencialmente el isómero 4,4'-MDI puro o sustancialmente puro y en una corriente de isómeros mezclados (MI) que es una mezcla que comprende 2,4'-MDI y 4,4'-MDI. Normalmente, el isómero 4,4'-MDI puro o sustancialmente puro está disponible comercialmente con una pureza isomérica del 98 -

99% de 4,4'-MDI y se conoce como MDI puro.

Pueden producirse diversas corrientes de isómeros mezclados con diversas cantidades de los dos isómeros de MDI y que están disponibles comercialmente.

Los productos monoméricos de MDI puro e isómeros mezclados se suministran como materiales de partida de poliuretano al mercado mundial, o se procesan adicionalmente con MDI polimérico para dar productos mezclados y/o con poliéteres o poliésteres o similares para dar prepolímeros o mediante reacción adicional para formar variantes, etc. tal como se conoce bien en la técnica. Muchos productos de isómeros mezclados diferentes son útiles tanto por sí mismos, para la producción de variantes y prepolímeros, como componentes de diversas combinaciones de productos de isocianato. Es posible preparar un 4,4'-MDI de pureza muy alta ["MDI super puro"]: se conoce 4,4'-MDI incluso al 99,99% [Mostecky, Jiri; Pecka, Karel: Czech. Cz144738 15-Feb-1972] pero las múltiples etapas de purificación generalmente requeridas, o bien como etapas diferenciadas y separadas o bien como "partes integrales" de, por ejemplo, un sofisticado procedimiento de destilación fraccionada, hacen que esto no sea económicamente atractivo.

El documento US 4.118.410 A describe un procedimiento de separación de una mezcla que contiene isómeros de diisocianato de difenilmetano que comprende destilar dicha mezcla a vacío y separar los poliisocianatos en dos fracciones con una primera fracción deseada y una segunda fracción que puede purificarse adicionalmente por cristalización. El documento GB 1 417 087 describe un procedimiento para la fabricación de una multitud de composiciones de isocianato a partir de una mezcla de polifenilpoliisocianatos con puentes de metileno que contienen desde el 40% hasta el 85% en peso de diisocianatos de difenilmetano. El documento GB 1 423 993 A describe un procedimiento para la separación de diisocianato de difenilmetano a partir de una mezcla de poliisocianatos sin destilar en bruto obtenida mediante la fosgenación de las poliaminas mezcladas a partir de un condensado de anilina/formaldehído que comprende la cristalización de diisocianato a partir de dicho poliisocianato sin destilar en bruto. El documento DE 196 51 215 C1 describe un método para separar MDI partiendo de una mezcla del 90% de 4,4'-MDI y el 10% de 2,4'-MDI usando una temperatura de entre 30 y 40°C.

Debido a la baja volatilidad y los altos puntos de ebullición de los isómeros de MDI, la destilación requiere presiones muy bajas y altas temperaturas. Además, las diferencias relativamente pequeñas entre las volatilidades de los isómeros de MDI individuales requieren que el procedimiento se realice con un alto reflujo. Por tanto, la destilación es un procedimiento complejo y que requiere mucha energía. Por tanto, una ventaja principal de la cristalización con respecto a la destilación es generalmente el consumo de energía significativamente inferior. En el caso de MDI, el calor latente de fusión es menos de la tercera parte del calor latente de vaporización.

En la técnica se conoce cómo purificar determinados productos químicos, especialmente determinados productos químicos orgánicos, mediante solidificación, solidificación fraccionada y/o cristalización, para eliminar impurezas de los productos químicos. En los procedimientos de solidificación, solidificación fraccionada y/o cristalización, el compuesto que va a purificarse y las impurezas son un componente de un medio líquido. Se usa un cambio de las condiciones (tal como eliminación de un disolvente, o un cambio de temperatura) para inducir que el compuesto que va a purificarse supere su solubilidad en el medio, de modo que se induce la solidificación o cristalización. Preferiblemente, las impurezas permanecen sustancialmente en el medio, y por tanto se purifica el compuesto solidificado o cristalizado. Los procedimientos de solidificación pueden subdividirse en procedimientos en capas, en los que la solidificación se produce sobre una superficie sólida, o procedimientos en suspensión en los que el sólido y/o los cristales se forman como una suspensión en el medio líquido. Los principios generales de la solidificación y/o cristalización se enseñan en tratados tales como: *Principles of Solidification* de Bruce Chalmers (John Wiley & Sons 1964); "Fractional Crystallization", *Process Technology Proceedings*, 6, *Industrial Crystallization* 87, de S. J. Jancic (*Proceedings of the 10th Symposium on Industrial Crystallization*, Bechyne, Checoslovaquia, 21-25 de septiembre de 1987); y *Fractional Solidification*, de Zief *et al.* (Marcel Dekker, Inc. 1967).

Los procedimientos de cristalización basados en tecnologías de crecimiento en capas, en las que se hacen crecer cristales sobre la pared de un intercambiador de calor, se conocen bien y se han empleado a escala comercial para la producción de productos de diisocianato MDI. Pueden usarse procedimientos de cristalización estáticos así como dinámicos. Ambas tecnologías funcionan como procedimientos discontinuos. Sin embargo, la selectividad de la cristalización en capas es limitada, particularmente cuando se funciona a tasas económicamente beneficiosas, mientras que, en comparación, la destilación fraccionada puede alcanzar una alta selectividad, conduciendo a una alta pureza de producto. Sin embargo, realizar procedimientos de destilación fraccionada para la purificación de isómeros de MDI tanto en columnas de destilación sencillas como múltiples y con o sin columnas divididas resulta caro en cuanto al equipo de procedimiento requerido.

También se conoce en la técnica cómo purificar determinados productos químicos mediante la técnica de "cristalización de masa fundida". En la cristalización de masa fundida, el compuesto que va a purificarse comprende normalmente una fracción principal, o preferiblemente una fracción alta de la mezcla que va a purificarse, pero no obstante contiene impurezas (preferiblemente minoritarias). Normalmente no se añaden disolventes a los procedimientos de cristalización de masa fundida. La mezcla (que puede ser un sólido a temperatura ambiente) se mantiene a una temperatura superior a su punto de fusión para formar un medio líquido, después se enfría por

debajo del punto de fusión del compuesto que va a purificarse, para inducir la extracción por solidificación o cristalización de la "masa fundida". Si el sólido y/o los cristales se retiran de la masa fundida antes de que todo el compuesto deseado haya cristalizado (es decir, la fase líquida se solidifica y/o cristaliza de manera fraccionada), las impurezas se concentrarán en un residuo fundido líquido, que puede separarse fácilmente del sólido o los cristales.

La pureza de los cristales formados mediante procedimientos de cristalización de masa fundida puede ser muy buena. Las técnicas y métodos generales empleados en la cristalización de masa fundida se han comentado en tratados de Sloan *et al.*, en "Techniques of Melt Crystallization", Techniques of Chemistry, vol. XIX (John Wiley & Sons, 1988); por Wynn en "Melt Crystallization" en la sección 5.3 del Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers, 3ª ed., (P. A. Scheitzer Ed., McGraw-Hill 1997), y por Toyokura *et al.*, en "Crystallization from the Melt", Crystallization Technology Handbook, (Marcel Dekker, Inc. 1995).

Un procedimiento de cristalización por crecimiento en suspensión/estado fundido consiste en dos unidades que se hacen funcionar continuamente,

a) el cristizador con un recipiente de crecimiento en el que se hacen crecer cristales en suspensión

b) el separador sólido-líquido en el que se separan cristales de la masa fundida.

En el cristizador, el crecimiento de cristales tiene lugar en un recipiente de crecimiento y se extrae calor de manera externa en un intercambiador de calor especial que actúa como cristizador. Se crea sobresaturación en el cristizador mediante subenfriamiento de las aguas madre dando como resultado la formación de pequeños cristales que se suspenden libremente en las aguas madre. Se sabe que se usan cristalizadores de tambor e intercambiadores de calor de superficie rascada. De manera convencional, debido a una gran área superficial de los cristales por unidad de volumen, pueden aplicarse bajas tasas de crecimiento lo que da como resultado una selectividad superior y por tanto una pureza cristalina muy alta. Entonces, la suspensión de cristales puros en las aguas madre pasa a un separador sólido-líquido.

Generalmente se conoce que, en el caso de una suspensión de cristales en suspensión, también puede llevarse a cabo la separación de cristales en suspensión y masa fundida residual o bien exclusivamente, o bien tras una separación mecánica parcial (en particular antes del uso de una columna de lavado mecánica) de masa fundida residual, mediante un líquido de lavado adecuado en una columna de lavado en la que se hace pasar el líquido de lavado a contracorriente, con respecto a los cristales en suspensión. El líquido de lavado es opcionalmente las aguas madre a partir de las cuales se formaron originalmente los cristales puros.

En principio, los tipos de columna de lavado se dividen en las de transporte forzado del lecho de cristales en suspensión y las de transporte por gravedad de los cristales en suspensión (puede encontrarse una descripción detallada de los diferentes tipos de columnas de lavado, entre otros, en Chem.-Ing.-Techn. 57 (1985) n.º 2, 91-102, en Chemical Engineering Science 50, 1995, n.º 17, 2712 a 2729, Elsevier Science Ltd., en Applied Thermal Engineering 17, (1997) n.º 8-10, 879-888, publicado por Elsevier Science Ltd., y las citas mencionadas en las referencias anteriores). En columnas de lavado con transporte forzado del lecho de cristales en suspensión, se usa al menos una fuerza distinta de la gravedad en la dirección de transporte para transportar el lecho de cristales en suspensión.

En el interior de la columna de lavado, los cristales en suspensión se transportan o bien desde la parte superior hacia la parte inferior, o bien desde la parte inferior hacia la parte superior. El líquido de lavado se hace pasar a contracorriente con respecto a los cristales en suspensión en la columna de lavado. En las publicaciones anteriores DE-A 19626839, DE-A 19740252, DE-A 19829477, DE-A 19832962, DE-A 19833049 y DE-A 19838845, entre otras, se recomienda agua o ácido acrílico acuoso como líquido de lavado para usarse para suspensiones de ácido acrílico crudo. Sin embargo, la desventaja de esos líquidos de lavado es que, por un lado, el efecto de purificación no es completamente satisfactorio y, por otro lado, dan como resultado una pérdida considerable del producto puro deseado (tal como ácido acrílico).

Como alternativa al procedimiento mencionado anteriormente, también es posible fundir los cristales en suspensión que llegan a la columna de lavado en forma purificada al final de su distancia de transporte (como norma, las aguas madre se retiran en la parte opuesta de la columna de lavado), para retirar únicamente una parte de la masa fundida purificada resultante y recircular la cantidad restante de la masa fundida purificada como masa fundida de lavado hacia la columna de lavado y hacerlo a contracorriente con respecto a los cristales en suspensión alimentados a la columna de lavado. Dependiendo de las características físicas de la suspensión de cristales que va a tratarse en la columna de lavado, puede lograrse un efecto de purificación basado o bien en uno o bien en más mecanismos.

Puede argumentarse que cada ciclo de la columna de lavado, en cierto sentido, es un pequeño lote, pero la escala temporal es tal que como procedimiento a escala industrial puede considerarse de manera global como un procedimiento continuo [un procedimiento pseudocontinuo] y por tanto, en este sentido, el procedimiento se describirá posteriormente como un procedimiento continuo en el presente documento.

La cristalización de masa fundida [denominada en el presente documento variación de la cristalización en

suspensión], que es una técnica bien conocida para la producción de productos de alta pureza, puede aplicarse a la preparación de 4,4'-MDI de alta pureza ["MDI super puro" con una pureza >99,9% de 4,4'-MDI] tal como se describe por Koole y Goncalves ("Continuous melt crystallisation of MDI isomers", Netherlands Process Technology Symposium [NPS5] Theme: Engineering for Life, 25 y 26 de octubre de 2005, Congress Centre NH Koningshof, Veldhoven, NL) y Zijl y Goncalves ("Continuous melt crystallisation of MDI isomers", Stan Ackermans Institute, University of Eindhoven, NL. 22 de noviembre de 2006).

Sin embargo, todavía sigue existiendo una necesidad de un procedimiento de producción que pueda realizarse a escala industrial comercial para la producción de corrientes de diisocianato MDI de composición definida que tenga bajos costes de inversión y energía y que pueda funcionar de manera continua ["pseudocontinua"] pero que no se limite a la condición de que una de las corrientes de producto de diisocianato MDI tenga una pureza isomérica muy alta [>99,9%].

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que estos requisitos pueden cumplirse mediante el objeto de la presente invención que comprende un procedimiento para la producción simultánea "en una etapa única" de dos mezclas diferentes de isómeros de diisocianato de la serie del difenilmetano, en el que la pureza de ambas corrientes es inferior al 99% de cualquier isómero de diisocianato MDI individual.

El resultado obtenido según la presente invención fue particularmente sorprendente porque hasta entonces no se había reconocido que un procedimiento ampliamente usado específicamente para la preparación de materiales de alta pureza isomérica podía usarse de una manera económicamente beneficiosa y eficaz para crear simultáneamente dos corrientes de isómeros de MDI de composición definida en las que la pureza de ambas corrientes es inferior al 99% de cualquier isómero de diisocianato MDI individual.

Con fines de claridad debe indicarse que también puede emprenderse la producción conjunta de una corriente de pureza isomérica alta o muy alta y una corriente de pureza isomérica inferior seguida por la combinación proporcionada de esas corrientes o de fracciones adecuadas de esas corrientes para preparar otros productos de diisocianato MDI deseables o con otros productos a base de MDI para preparar productos todavía adicionales donde o cuando se lleve a cabo la combinación, pero tales enfoques son menos deseables que el objeto de la presente invención debido al requisito de etapas de procedimiento complementarias y las desventajas asociadas tales como equipo de procedimiento adicional y requisitos de energía adicionales.

Por tanto, los solicitantes han descubierto que pueden producirse de manera simultánea y continua dos productos comercialmente deseables que comprenden mezclas diferentes predominantemente de 4,4'-MDI y 2,4'-MDI mediante medios económicamente beneficiosos en un procedimiento de cristalización de masa fundida en una etapa única, mediante el cual se usa una corriente de alimentación de diisocianato mezclada [Mlx] para producir simultáneamente dos corrientes de diisocianato mezcladas [Mly y Mlz] en las que $x =$ de 60 a 80, $y =$ de 80 a 95 y $z =$ de 48 a 54, preferiblemente $x =$ de 63 a 75, $y =$ de 85 a 93 y $z =$ de 49 a 52, en las que x , y y z son porcentajes en peso del isómero 4,4'-MDI contenido en la mezcla de isómeros de diisocianato, la temperatura de la suspensión que sale de la sección de cristalización se controla hasta de 18 a 20°C, es decir, para producir dos corrientes de isómeros mezclados.

También se da a conocer una realización fuera de la invención reivindicada en la que se usa una corriente de alimentación de diisocianato mezclada [Mlx] para producir simultáneamente dos corrientes de diisocianato mezcladas [Mly y Mlz] en las que $x =$ de 8 a 20, $y =$ de 1 a 3 y $z =$ de 20 a 40, preferiblemente $x =$ de 12 a 18, $y =$ de 1,5 a 2,8 y $z =$ de 30 a 37, en las que x , y y z son porcentajes en peso del isómero 4,4'-MDI contenido en la mezcla de isómeros de diisocianato.

La presente invención puede usarse en combinación con otras operaciones de procedimiento para modificar las corrientes de diisocianato MDI, por ejemplo para optimizar la eficacia y el ahorro de una instalación de fabricación de poliisocianato PMDI y diisocianato MDI de múltiples productos tal como una planta de destilación fraccionada de una única columna o de múltiples columnas o planta de cristalización convencional tal como cristalizadores estáticos o dinámicos.

El control del procedimiento puede lograrse mediante análisis en línea o fuera de línea de una o más de las corrientes de producto y de alimentación usando técnicas bien conocidas por los expertos en la técnica tales como métodos basados en técnicas espectroscópicas (UV-Vis, IR, NIR, etc.), o técnicas cromatográficas (cromatografía de gases o cromatografía de líquidos y variaciones junto con una gama de diferentes técnicas de detección, etc.). Alternativamente, el procedimiento puede controlarse basándose en la medición de temperaturas, presiones, velocidades de flujo, etc., cuyo conocimiento puede obtenerse mediante ensayo.

La presente invención puede entenderse más fácilmente mediante referencia a la siguiente descripción detallada de realizaciones preferidas de la invención y los ejemplos incluidos en la misma y a las figuras y sus descripciones anterior y siguiente.

La figura 1 es una representación esquemática del diagrama de fases puras binario para el sistema 4,4'-MDI/2,4'-

MDI basándose en los puntos de fusión conocidos (Ulrich, Chemistry and Technology of Isocyanates, John Wiley & Sons, Nueva York, ISBN 0-471-96371-2) de 4,4'-MDI [41°C], 2,4'-MDI [35°C] y la mezcla eutéctica binaria pura del 40% de 4,4'-MDI y el 60% de 2,4'-MDI [14°C].

5 La figura 2 es una representación esquemática de un procedimiento de cristalización en suspensión.

La figura 3 es una representación esquemática del procedimiento de cristalización en suspensión del ejemplo comparativo 1.

10 La figura 4 es una representación esquemática del diagrama de fases binario para el ejemplo comparativo 1.

La figura 5 es una representación esquemática del procedimiento de cristalización en suspensión del ejemplo comparativo 2.

15 La figura 6 es una representación esquemática del diagrama de fases binario para el ejemplo comparativo 2.

La figura 7 es una representación esquemática del procedimiento de cristalización en suspensión del ejemplo 3.

20 La figura 8 es una representación esquemática del diagrama de fases binario para el ejemplo 3.

La figura 9 es una representación esquemática del procedimiento de cristalización en suspensión del ejemplo 4.

La figura 10 es una representación esquemática del diagrama de fases binario para el ejemplo 4.

25 La figura 11 es una representación esquemática del diagrama de fases puras binario para el sistema 4,4'-MDI/2,4'-MDI que ilustra una o más "líneas de trabajo".

30 Tal como se usa en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen los referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por tanto, por ejemplo, la referencia a "una impureza" incluye mezclas de impurezas.

35 También se entiende que aunque la descripción se limita a composiciones definidas por sus contenidos en 4,4'-MDI y 2,4'-MDI, en la práctica puede haber presentes, evidentemente, pequeñas cantidades de impurezas minoritarias tales como, pero sin limitarse a, 2,2'-MDI, isómeros de triisocianato, monoisocianatos, impurezas cloradas y otras impurezas halogenadas, impurezas que contienen grupo metilo y otras impurezas comúnmente presentes en corrientes de procedimiento de estas clases.

40 La siguiente descripción proporcionada para aclarar la invención se facilita en el contexto del procesamiento de composiciones de diisocianato en las que 4,4'-MDI es el isómero principal presente pero debe entenderse que realizaciones adicionales en las que 2,4'-MDI es el isómero principal presente también se consideran parte de la presente invención.

45 Los procedimientos de cristalización fraccionada para separar los isómeros 4,4' y 2,4'-MDI pueden entenderse generalmente en cuanto al diagrama de fases relevante (figura 1). Se enfría una composición de isómeros mezclada hasta que comienzan a formarse sólidos de 4,4'-MDI puro. Un enfriamiento continuado da como resultado la formación de sólido adicional mientras que la composición de la fase líquida (aguas madre) cambia siguiendo la línea de liquidus del diagrama de fases, volviéndose cada vez más rica en el isómero 2,4'-MDI.

50 Obsérvese que, en la práctica, la presencia de impurezas tales como 2,2'-MDI, isómeros de triisocianato, etc. en la alimentación afectará a la composición exacta y al punto de congelación del último líquido que solidifique. Esto puede determinarse mediante ensayo.

55 El procedimiento de cristalización en suspensión consiste en secciones de cristalización y de separación sólido/líquido [columna de lavado]. Los cristales se forman en la sección de cristalización que incluye un recipiente de crecimiento en el que pueden crecer los cristales. Los cristales se separan del líquido en la sección de separación, en la que los cristales también se extraen mediante fundido para formar el producto 1 (figura 2). Las aguas madre pueden dividirse en una corriente de recirculación y una segunda corriente de producto (producto 2).

60 La sección de cristalización consiste en un sistema de circulación de suspensión [para hacer circular la suspensión sobre el recipiente de crecimiento, mediante un cristizador externo], un cristizador de tambor [en el que se enfría la suspensión mediante la pared rascada fría], un recipiente de crecimiento [que proporciona el tiempo de residencia para permitir que los cristales crezcan hasta el tamaño requerido] y un tanque de alimentación superior [que regula la alimentación y mantiene la unidad completa llena de líquido]. Alternativamente, la sección de cristalización puede tener otro diseño, consistiendo por ejemplo en un recipiente de suspensión con agitador.

65 La corriente de alimentación entra en la sección de cristalización en la que se mezcla generalmente con una

corriente de recirculación de aguas madre. Esta mezcla se enfría de tal manera que se forman y crecen cristales de 4,4'-MDI puro. En este punto se ajusta la temperatura con el fin de obtener una temperatura de suspensión deseada que sale de la sección de cristalización. La temperatura de suspensión se controla convencionalmente controlando el flujo de recirculación de aguas madre hacia el cristizador. Sin embargo, en determinadas circunstancias la unidad puede hacerse funcionar sin la recirculación de aguas madre, en cuyo caso la temperatura podría controlarse mediante recirculación de parte de la fase pura fundida. La carga de enfriamiento del cristizador determina la cantidad de cristales en la suspensión. Esta carga de enfriamiento se hace variar convencionalmente cambiando la temperatura del fluido de enfriamiento. El control de la temperatura de suspensión determina la cantidad de cristales formados y la composición de la fase líquida.

Se conoce bien generalmente en los procedimientos de cristalización en suspensión que existe un límite para la máxima diferencia de temperatura [ΔT] entre la temperatura de fusión de la fase pura [en este caso 41°C para 4,4'-MDI] y la de la suspensión con el fin de que el procedimiento funcione satisfactoriamente, por ejemplo para garantizar la formación de un lecho de cristales estable y un frente de lavado bien definido.

La sección de separación consiste en un sistema de columna de lavado que comprende una columna de lavado y un circuito cerrado de masa fundida. En la práctica, pueden instalarse dos sistemas de este tipo y hacerse funcionar por separado de tal manera que puede ejecutarse uno mientras no se usa el otro, por ejemplo cuando se somete a mantenimiento. También pueden ejecutarse simultáneamente los dos sistemas para un rendimiento superior. La columna de lavado es un dispositivo de separación sólido-líquido mecánico que es ventajoso para el procesamiento de MDI porque el punto de fusión de 4,4'-MDI sólido es próximo a la temperatura de suspensión que se alimenta al mismo.

En condiciones de funcionamiento en estado estacionario, la columna de lavado contiene un lecho de cristales de 4,4'-MDI relleno, teniendo sobre el mismo una placa filtrante sobre un pistón y por debajo del mismo un rascador. Los huecos entre los cristales superiores se llenan con líquido con la misma composición que el líquido en la sección de cristalización, es decir, las aguas madre, que tiene un contenido relativamente inferior en 4,4'-MDI. La composición de estas aguas madre está determinada por la temperatura de suspensión. El líquido en los huecos entre los cristales en la parte inferior será líquido que tiene un alto contenido en 4,4'-MDI y 4,4'-MDI líquido casi puro. El punto en el que se encuentran esas composiciones líquidas se denomina frente de lavado. El frente de lavado se encuentra en algún punto dentro del lecho de cristales.

Por tanto, un ciclo de columna de lavado, partiendo de esta situación, puede describirse tal como sigue:

a) Carrera de pulsación: el pistón se mueve hacia arriba. Se empuja líquido fuera del compartimento superior hacia el compartimento debajo de la placa filtrante, mediante tuberías fuera de la columna de lavado.

b) Carrera de llenado: el pistón se mueve incluso más hacia arriba y crea un espacio por encima del lecho de cristales. Este espacio se llena con suspensión de la sección de cristalización. La carrera de llenado termina cuando el pistón alcanza su posición superior. El líquido en el compartimento superior se devuelve a la sección de cristalización o se exporta a un tanque de almacenamiento.

c) Carrera de compresión: el pistón se mueve hacia abajo y comprime los cristales en la suspensión bajo la placa filtrante. Se mueve líquido desde debajo de la placa filtrante, a través de la placa filtrante hacia el compartimento superior, lo que aumenta su volumen. La carrera de compresión se completa cuando el nuevo lecho de cristales relleno ya no puede comprimirse.

d) Lavado y rascado: el rascador de cristales se activa tras completarse la carrera de compresión. Retira cristales mediante rascado de la parte inferior del lecho de cristales. Estos cristales se suspenden en la masa fundida con alto contenido en 4,4'-MDI que está circulando en el circuito cerrado de masa fundida. La presión está aumentando en la cabeza de la columna de lavado, o bien mediante la bomba de circuito cerrado de masa fundida o bien mediante el pistón. La diferencia de presión entre la parte inferior y la parte superior del lecho de cristales hace que el líquido se mueva a través del lecho. Este líquido, que consiste en 4,4'-MDI casi puro fundido, sustituye al líquido en los huecos entre los cristales y abandona el compartimento inferior mediante la placa de filtro; moviéndose el frente de lavado hacia arriba. La presión se iguala y el líquido deja de fluir cuando se abre la válvula de lavado. El frente de lavado se mueve hacia abajo con el lecho de cristales. El frente de lavado se mantiene dentro de un determinado intervalo de posiciones en el lecho de cristales ajustando la razón entre apertura y cierre de la válvula de salida de producto. El lavado y rascado se completan cuando el pistón ha alcanzado su posición inferior. Esto completa el ciclo y la columna de lavado está lista para comenzar un nuevo ciclo.

El tiempo requerido para completar un ciclo completo determina enormemente la capacidad máxima de la columna de lavado. La capacidad real puede reducirse seleccionando un tiempo de ciclo más largo que el tiempo de ciclo real. Entonces la columna de lavado mantendrá el pistón en su posición inferior, tras completarse el ciclo, hasta que se ha alcanzado el tiempo de ciclo más largo seleccionado, antes de comenzar un nuevo ciclo.

El circuito cerrado de masa fundida consiste en:

- El rascador de la columna de lavado: se retiran los cristales lavados mediante rascado de la parte inferior y se suspenden en el circuito cerrado de masa fundida.

5 • La bomba del circuito cerrado de masa fundida: esta bomba hace circular el líquido en el circuito cerrado de masa fundida y genera presión para el lavado.

- El fundidor: este intercambiador de calor suministra la energía para fundir los cristales en el circuito cerrado de masa fundida.

10

Por tanto, el procedimiento global puede resumirse tal como sigue:

Se alimenta suspensión al interior de la columna de lavado, desde el circuito cerrado de circulación principal, durante la carrera de llenado. Los cristales se mantienen bajo la placa filtrante y se devuelven las aguas madre al circuito cerrado de circulación principal. Parte del retorno de aguas madre se envía periódicamente a un tanque de almacenamiento para mantener una composición de líquido constante y por tanto una temperatura de cristalización constante. Se retiran los cristales mediante rascado de la parte inferior del lecho en la columna de lavado y se suspenden en el circuito cerrado de masa fundida. Se exporta la masa fundida de esos cristales a un tanque de almacenamiento. La configuración global y funcionamiento de un equipo de este tipo están diseñados convencionalmente para preparar un producto de pureza muy alta, en este caso 4,4'-MDI de pureza muy alta [MDI super puro]. Sorprendentemente, se ha encontrado que el control apropiado de la temperatura de suspensión en la sección de cristalización con un control apropiado de la capacidad de enfriamiento del cristizador y con el funcionamiento apropiado de la columna de lavado proporciona la solución al problema de tal manera que la presente invención proporciona un procedimiento para la producción simultánea "en una etapa única" de dos mezclas específicas de isómeros de diisocianato de la serie del difenilmetano, en el que la pureza de ambas de las corrientes es inferior al 99% de cualquier isómero de MDI individual.

15

20

25

En particular se ha encontrado una realización fuera de la invención reivindicada que usando una corriente de alimentación de diisocianato mezclada [Mlx] en la que x = de 80 a 92, preferiblemente x = de 82 a 88 y enfriando la sección de cristalización mientras se recircula una cantidad controlada de las aguas madre producidas a partir de la columna de lavado de tal manera que la temperatura de suspensión se controla a aproximadamente de 25 a 27°C, se ha encontrado sorprendentemente que con una delta-T de aproximadamente 15°C pueden producirse dos corrientes de producto de diisocianato [Mly y Mlz] de tal manera que y = de 97 a 99 y z = de 60 a 80, preferiblemente y = de 97,2 a 98,5 y z = de 63 a 70, en las que x, y y z son porcentajes en peso del isómero 4,4'-MDI contenido en la mezcla de isómeros de diisocianato, es decir, la composición del producto "puro" fundido es inferior al 99,5% de 4,4'-MDI. Hasta entonces no se había reconocido que un procedimiento ampliamente usado específicamente para la preparación de materiales de alta pureza isomérica podía usarse de una manera económicamente beneficiosa y eficaz para crear simultáneamente dos corrientes de isómeros de MDI de este tipo.

30

35

40

45

50

Se ha encontrado que usando una corriente de alimentación de diisocianato mezclada [Mlx] en la que x = de 60 a 80, preferiblemente x = de 63 a 75, y enfriando la sección de cristalización mientras se recircula una cantidad controlada [algunas veces nula] de las aguas madre producidas a partir de la columna de lavado de tal manera que se controla la temperatura de suspensión a aproximadamente de 18 a 20°C, se ha encontrado sorprendentemente que pueden producirse dos corrientes de producto de diisocianato mezcladas [Mly y Mlz] de tal manera que y = de 80 a 95 y z = de 48 a 54, preferiblemente y = de 85 a 93 y z = de 49 a 52, en las que x, y y z son porcentajes en peso del isómero 4,4'-MDI contenido en la mezcla de isómeros de diisocianato. Hasta entonces no se había reconocido que un procedimiento ampliamente usado específicamente para la preparación de materiales de alta pureza isomérica podía usarse de una manera económicamente beneficiosa y eficaz para crear simultáneamente dos corrientes de isómeros de MDI, en las que composición incluso de la corriente más enriquecida en uno de los isómeros contiene al menos el 5% del isómero minoritario.

Ahora se mostrarán a modo de ejemplo los detalles del procedimiento en los siguientes ejemplos.

Ejemplo comparativo 1 [figuras 3 y 4]:

55

Se alimentó una corriente de isómeros de MDI que contenía el 82,7% en peso de 4,4'-MDI a una velocidad de 1,4 toneladas/h junto con aproximadamente 0,6 toneladas/h de aguas madre de recirculación a un cristizador en suspensión, que comprendía un cristizador de tambor y un recipiente de crecimiento de cristales, que se controló a una temperatura de 28,7°C creando una suspensión con aproximadamente el 35% de sólidos. Se separó este material usando una columna de lavado de tipo pistón, en una corriente de isómeros de diisocianato de 0,7 toneladas/h con una concentración del 71,2% en peso de 4,4'-MDI y una segunda corriente de isómeros de diisocianato de 0,7 toneladas/h que contenía aproximadamente el 99,7 – 99,8% en peso de 4,4'-MDI [MDI super puro]. La delta-T era de aproximadamente 12°C.

60

Ejemplo comparativo 2 [figuras 5 y 6]:

65

- 5 Se alimentó una corriente de isómeros de MDI que contenía el 82% en peso de 4,4'-MDI a una velocidad de 2 toneladas/h junto con aproximadamente 0,9 toneladas/h de aguas madre de recirculación a un cristalizador en suspensión, que comprendía un cristalizador de tambor y un recipiente de crecimiento de cristales, que se controló a una temperatura de 25,8°C creando una suspensión con aproximadamente el 35% de sólidos. Se separó este material usando un conjunto de dos columnas de lavado de tipo pistón, en una corriente de isómeros de diisocianato de 1 tonelada/h con una concentración del 63% en peso de 4,4'-MDI y una segunda corriente de isómeros de diisocianato de 1 tonelada/h que contenía el 98,5% en peso de 4,4'-MDI [MDI puro]. La delta-T era de aproximadamente 15°C.
- 10 Ejemplo 3 [figuras 7 y 8]:
- 15 Se alimentó una corriente de isómeros de MDI que contenía el 70% en peso de 4,4'-MDI a una velocidad de 2,4 toneladas/h junto con aproximadamente 1 tonelada/h de aguas madre de recirculación a un cristalizador en suspensión, que comprendía un cristalizador de tambor y un recipiente de crecimiento de cristales, que se controló a una temperatura de 19,3°C creando una suspensión con aproximadamente el 35% de sólidos. Se separó este material usando un conjunto de dos columnas de lavado de tipo pistón, en una corriente de isómeros de diisocianato de 1,2 toneladas/h con una concentración del 50% en peso de 4,4'-MDI y una segunda corriente de isómeros de diisocianato de 1,2 toneladas/h que contenía el 89% en peso de 4,4'-MDI.
- 20 Ejemplo 4 [figuras 9 y 10]:
- 25 Se alimentó una corriente de isómeros de MDI que contenía el 62,5% en peso de 4,4'-MDI a una velocidad de 2,4 toneladas/h sin aguas madre de recirculación a un cristalizador en suspensión que comprendía un cristalizador de tambor y un recipiente de crecimiento de cristales, que se controló a una temperatura de 19,3°C creando una suspensión con aproximadamente el 35% de sólidos. Se separó este material usando un conjunto de dos columnas de lavado de tipo pistón, en una corriente de isómeros de diisocianato de 1,2 toneladas/hora con una concentración del 50% en peso de 4,4'-MDI y una segunda corriente de isómeros de diisocianato de 1,2 toneladas/h que contenía el 85% en peso de 4,4'-MDI.
- 30 Resulta evidente que estos resultados que muestran a modo de ejemplo la invención ilustran la existencia de una o más "líneas de trabajo" en el diagrama de fases [figura 11] que reflejan posiblemente el efecto de las condiciones de funcionamiento sobre las características de formación, crecimiento y separación de los cristales de 4,4'-MDI. La existencia y el uso de estas "líneas de trabajo" también son una característica de la presente invención. Mediante la adición de estas líneas al diagrama de fases no se pretende ni implica ningún significado distinto de "línea de trabajo" tal como solidus, "pseudosolidus", "disolución en estado sólido" u otro.
- 35

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción simultánea y continua de dos mezclas diferentes predominantemente de 4,4'-diisocianato de difenilmetano y 2,4'-diisocianato de difenilmetano que comprende la etapa de separar una corriente de alimentación de isómeros de diisocianato de difenilmetano mezclada [Mlx] mediante un procedimiento de cristalización de masa fundida en suspensión en una etapa única, en dos corrientes de diisocianato de difenilmetano de isómeros mezcladas [Mly y Mlz] en el que x es de 60 a 80, y es de 80 a 95 y z es de 48 a 54 en el que x, y y z son porcentajes en peso del isómero de 4,4'-diisocianato de difenilmetano contenido en la mezcla de isómeros de diisocianato de difenilmetano, controlándose la temperatura de la suspensión que sale de la sección de cristalización hasta de 18 a 20°C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que x es de 63 a 75, y es de 85 a 93 y z es de 49 a 52.

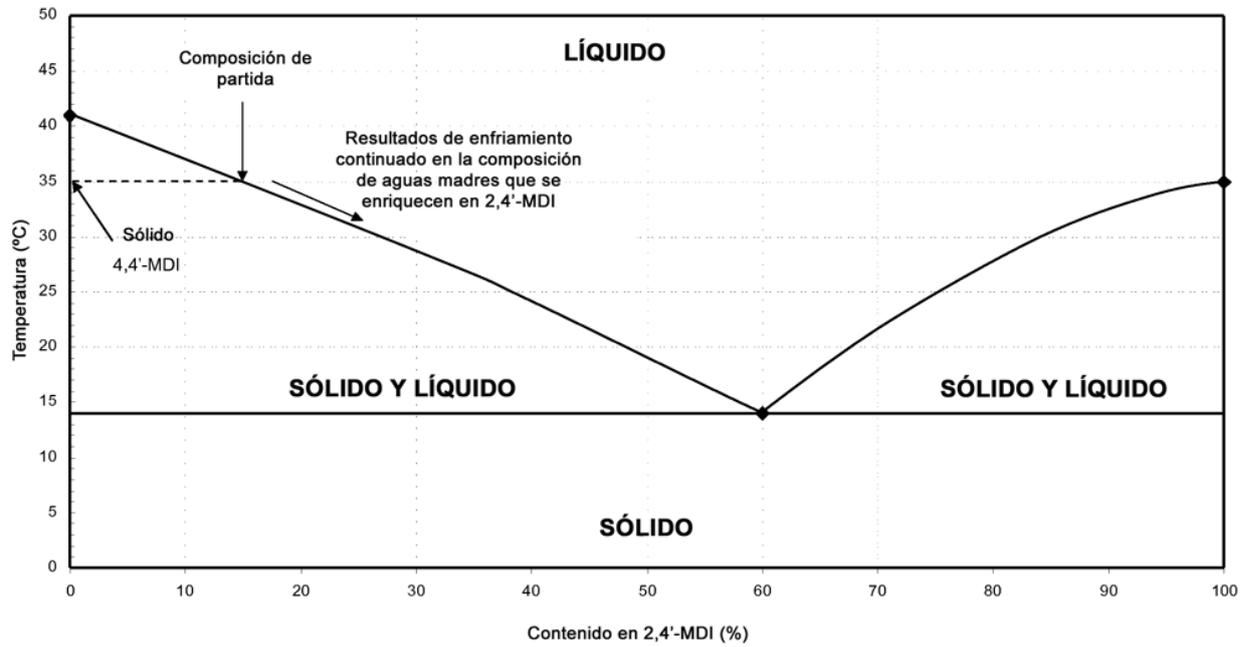


Figura 1

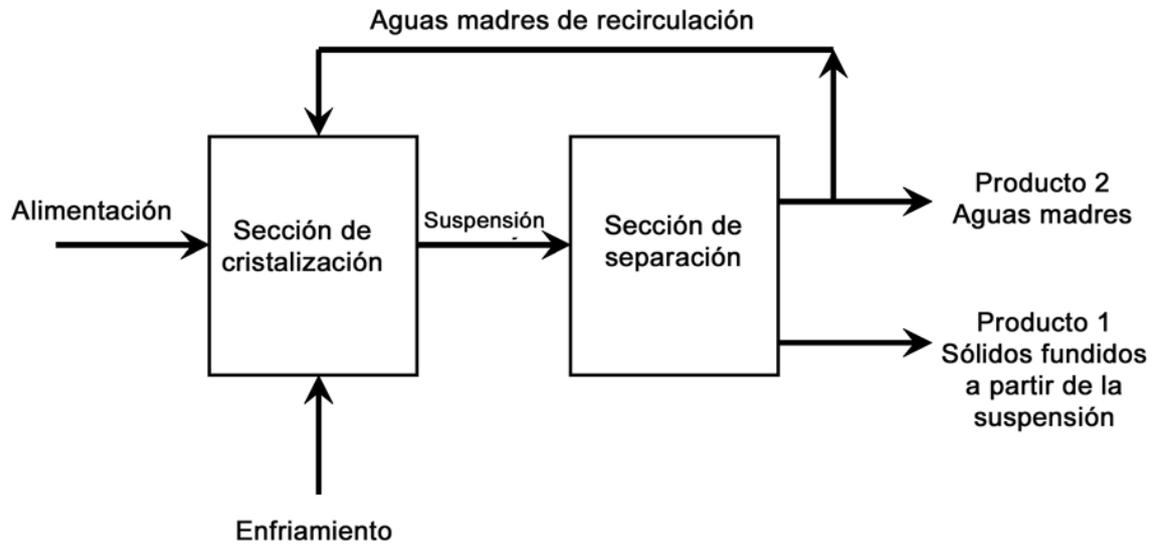


Figura 2

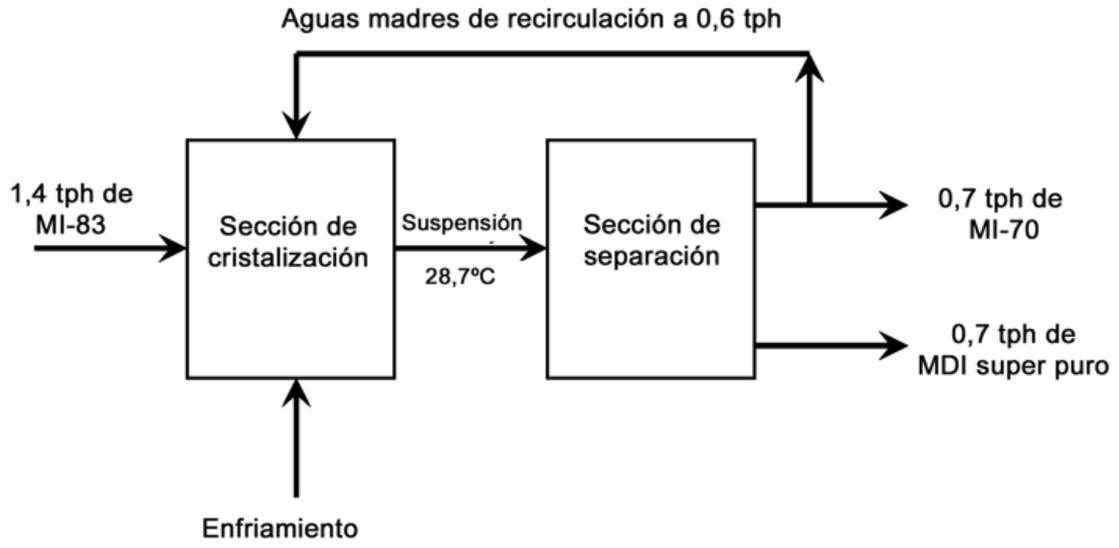


Figura 3

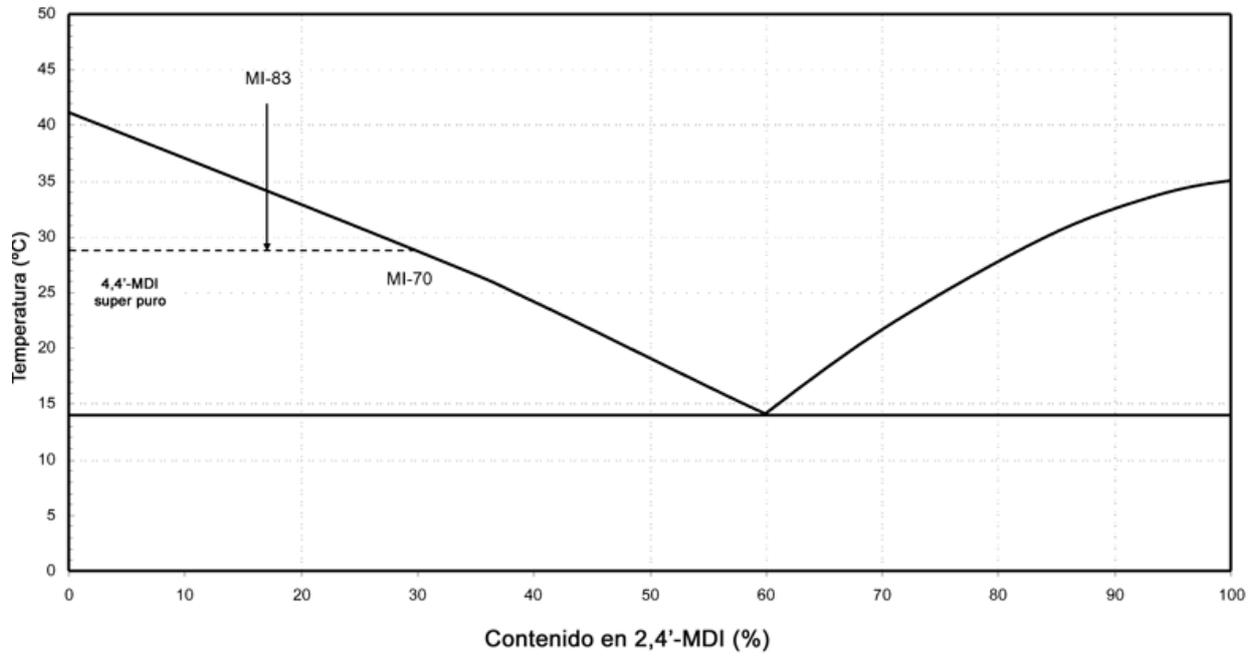


Figura 4

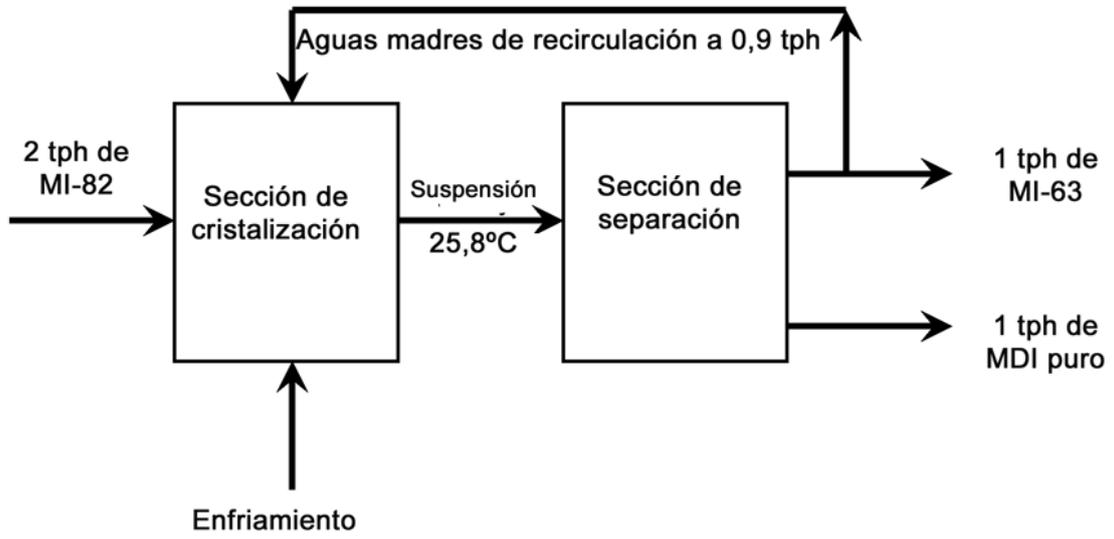


Figura 5

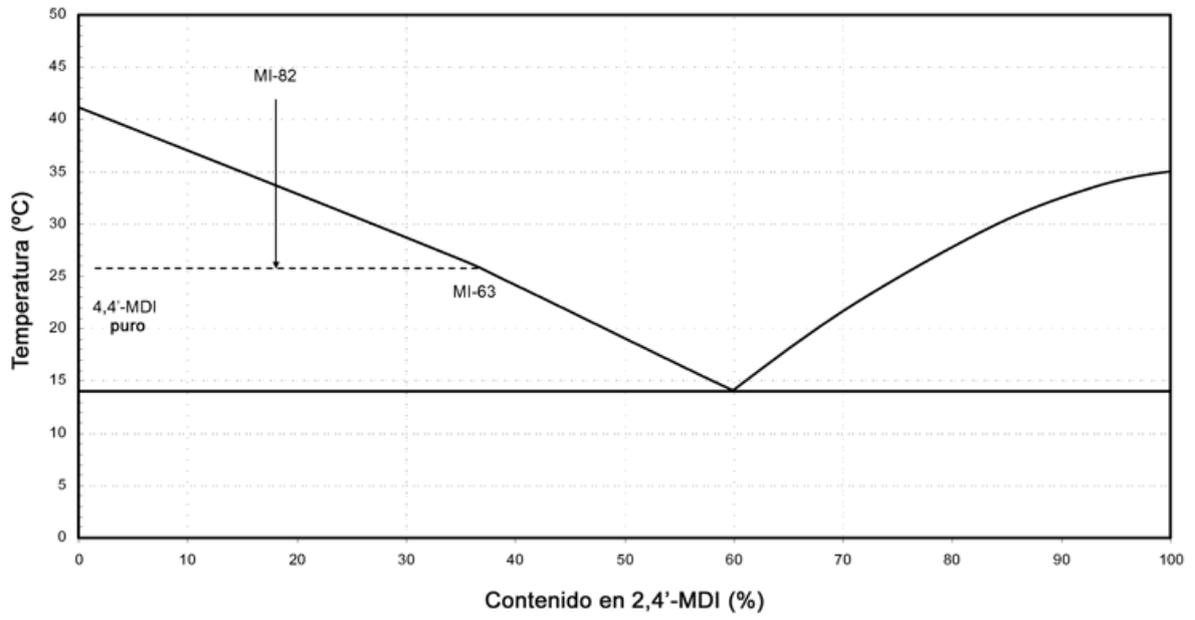


Figura 6

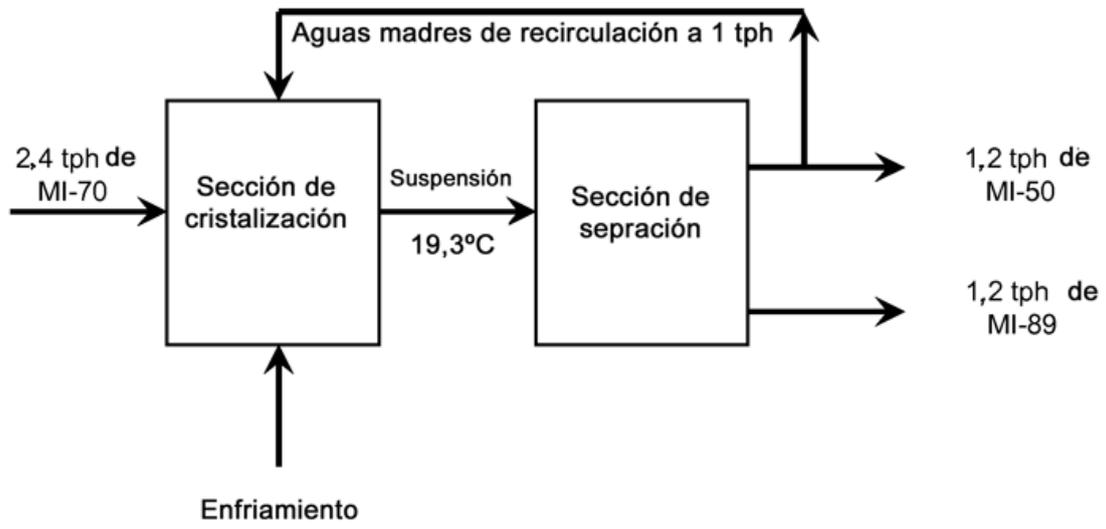


Figura 7

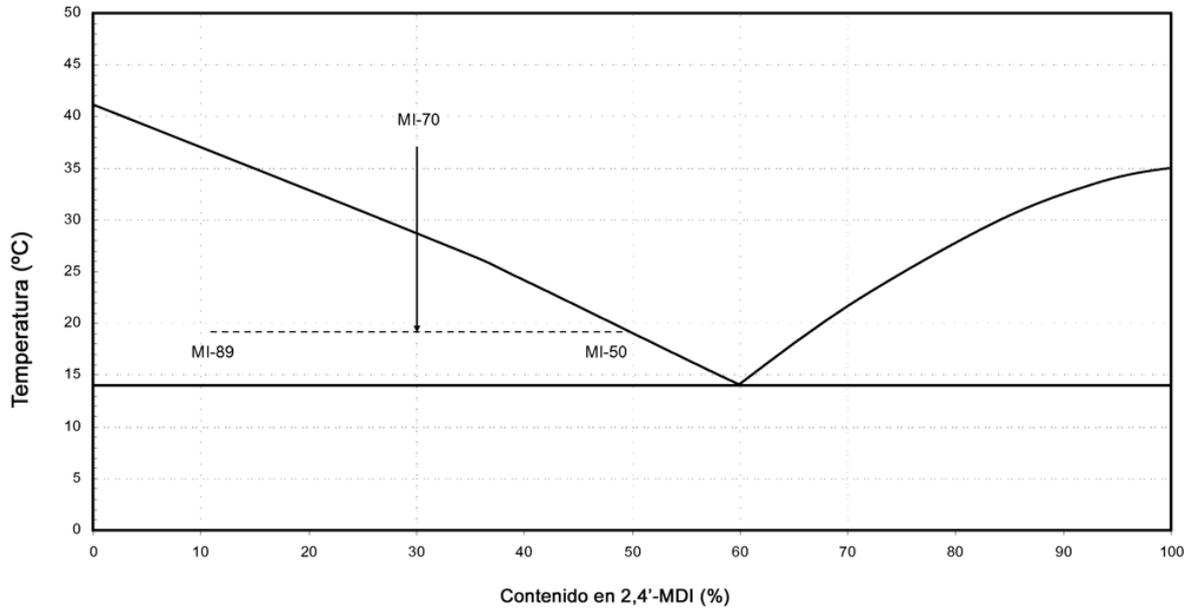


Figura 8

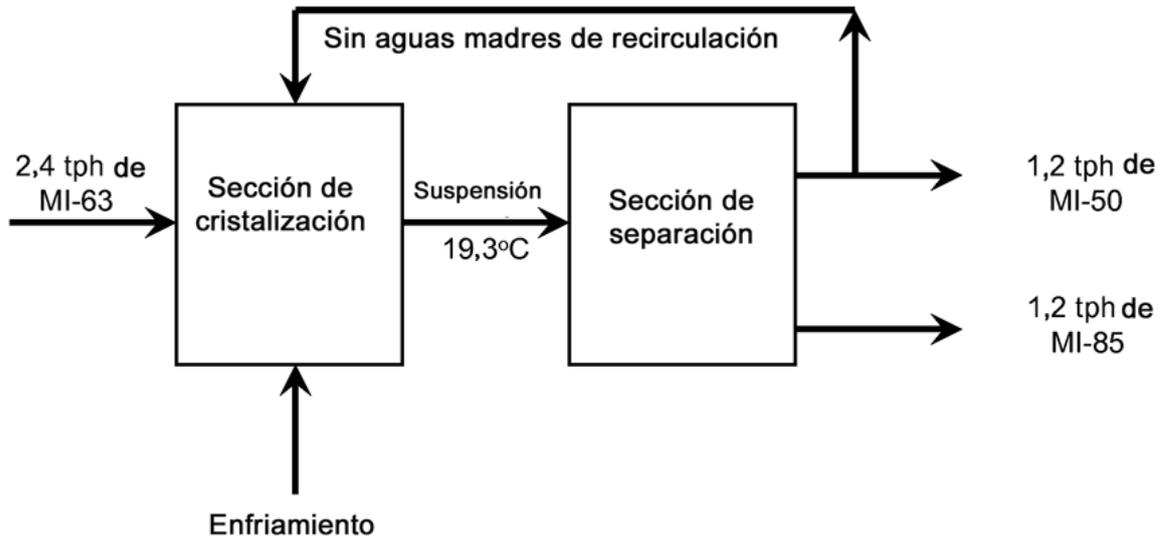


Figura 9

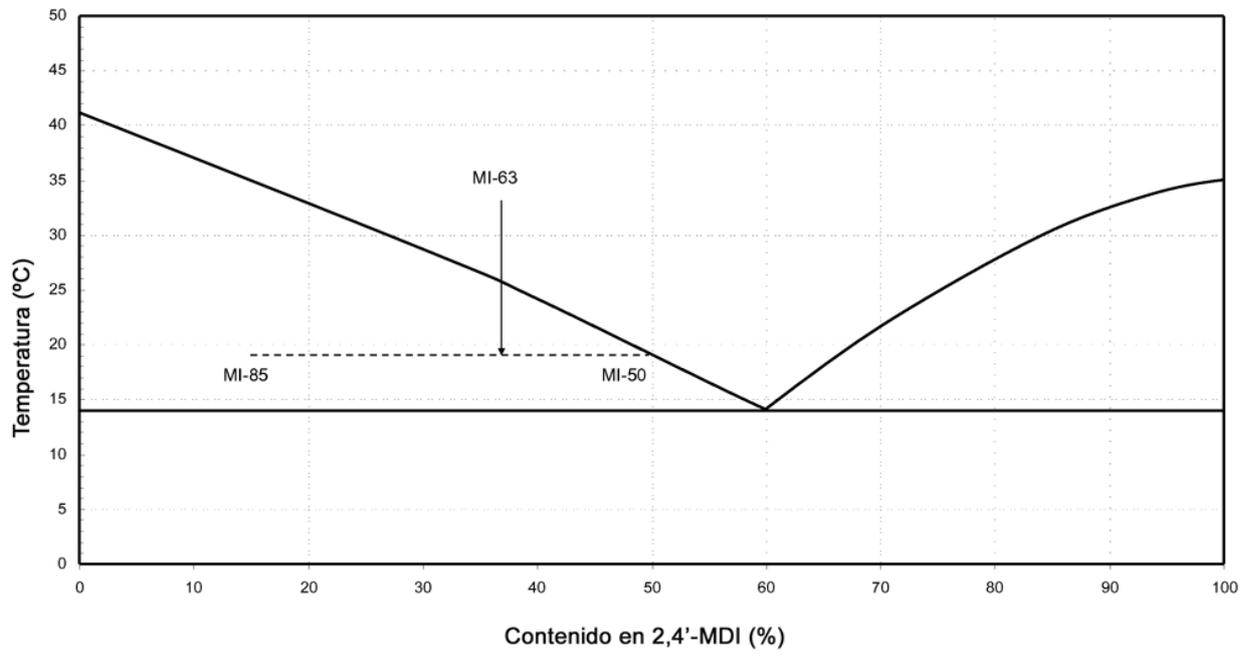


Figura 10

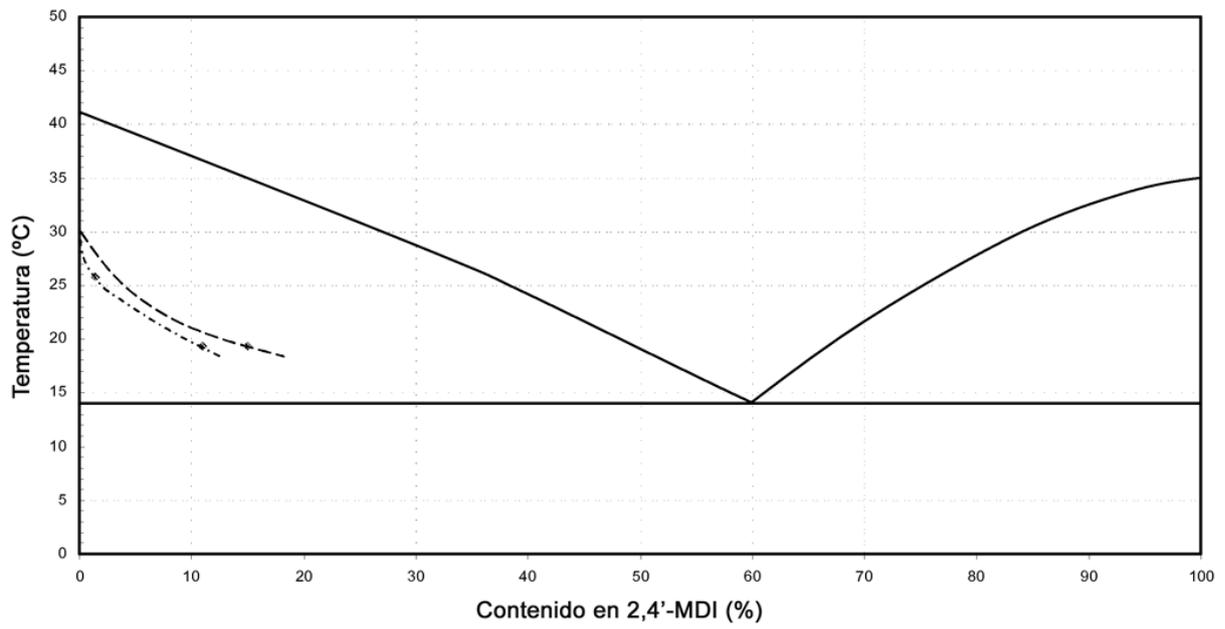


Figura 11