

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 643**

51 Int. Cl.:

C07C 263/10 (2006.01)

C07C 265/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2015 PCT/EP2015/056183**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15144658**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2015 E 15711525 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 3122718**

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

30 Prioridad:

27.03.2014 EP 14162003

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

16.04.2018

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**KNAUF, THOMAS;
RAUSCH, ANDREAS KARL;
BJOERND AHL, CHARLES;
EHLERS, MATTHIAS;
PLATHEN, PETER;
ALVAREZ HERRERO, CARLOS y
MUNOZ VELASCO, FRANCISCO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 663 643 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de isocianatos

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de isocianatos mediante fosgenación de las correspondientes aminas, en cuyo caso se evitan problemas como consecuencia de la formación de acumulaciones en aparatos del recorrido de reacción durante la puesta en marcha (el arranque) y la puesta fuera de servicio (la detención) del procedimiento mediante medidas técnicas de procedimiento, en particular el aseguramiento de un excedente de fosgeno con respecto a la amina a fosgenar durante los pasos de arranque y de detención críticos del procedimiento.

10 La producción a gran escala de poliisocianatos mediante reacción de las correspondientes aminas con fosgeno se conoce desde hace tiempo del estado de la técnica, llevándose a cabo la reacción en la fase gaseosa o líquida, así como de manera discontinua o continua (W. Siefken, Liebigs Ann. 562, 75 - 106 (1949)). Ya se han descrito múltiples veces procedimientos para la preparación de isocianatos orgánicos a partir de aminas primarias y fosgeno, véase por ejemplo, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, cuarta edición (1977), volumen 13, p. 351 a 353, así como G. Wegener et. al. Applied Catalysis A: General 221 (2001), p. 303 - 335, Elsevier Science B.V. Se usan a nivel mundial en este caso tanto isocianatos aromáticos como por ejemplo diisocianato de metilendifenilo (MMDI – “MDI monomérico”), poliisocianato de polimetilendipolifenilo (una mezcla de MMDI y homólogos superiores, PMDI “MDI polimérico”) o diisocianato de tolueno (TDI), como también diisocianatos alifáticos, como por ejemplo hexametildiidisocianato (HDI) o isoforondiidisocianato (IPDI).

20 La preparación moderna a gran escala de poliisocianatos se produce de manera continua, y la realización de la reacción se produce como fosgenación adiabática, como se describe en el documento EP 1 616 857 B2. Las acumulaciones y los productos secundarios no deseados en el reactor se evitan mediante la elección correcta de la temperatura de reacción y de la presión. En el espacio de mezcla ha de garantizarse un excedente molar de fosgeno con respecto a los grupos amino primarios. Un recorrido de fosgenación de tres etapas se describe en el documento EP 1 873 142 B1, en cuyo caso la presión entre el primer nivel de un mezclador dinámico y el segundo nivel de un primer reactor de fosgenación se mantiene igual o aumenta y en el tercer nivel en un aparato para la separación de fosgeno la presión es más baja que en el segundo nivel.

25 El documento WO 2013/029918 A1 describe un procedimiento para la preparación de isocianatos mediante reacción de las correspondientes aminas con fosgeno, que puede llevarse a cabo también con diferentes cargas de la instalación sin mayor problema, en particular ha de producirse también durante el funcionamiento de la instalación en la zona de carga parcial la mezcla y/o la reacción en la correspondiente ventana temporal de permanencia optimizada, en la cual la proporción de fosgeno con respecto a amina se eleva o se añaden una o varias sustancias inertes a la corriente de fosgeno y/o amina. El procedimiento según la invención ha de permitir el funcionamiento de una instalación en uso con diferentes cargas con una calidad de producto y de procedimiento que se mantengan iguales. Esto ha de ahorrar la obtención de varias instalaciones con diferentes capacidades nominales.

35 La solicitud enseña que los parámetros esenciales de una fosgenación, como en particular los tiempos de permanencia de los participantes en la reacción en los aparatos individuales están optimizados para el funcionamiento de la instalación de producción en caso de capacidad nominal, lo cual puede conducir a problemas en lo que se refiere al rendimiento y a la pureza del producto, cuando la instalación funciona con menos de la capacidad nominal (compárese la página 2, líneas 20 hasta 36). Para poder alcanzar las ventanas de tiempo de permanencia –estrechas – optimizadas, también en caso de carga parcial (es decir, en caso de funcionamiento con flujo de amina reducido con respecto a la capacidad nominal), se propone o bien aumentar el flujo de fosgeno y/o la proporción inerte (compárese la página 3, líneas 5 a 19), y en concreto preferentemente de tal manera que la corriente de cantidad total de todos los componentes se corresponda en esencial a aquel con capacidad nominal (compárese la página 6, líneas 4 a 8). La solicitud bien es cierto que menciona procesos de arranque y de detención en la descripción de los antecedentes de la invención solicitada en la página 2, pero no divulga ni una enseñanza técnica para la actuación concreta sobre como llevar una instalación de producción que no se encuentra en funcionamiento (es decir, la corriente de amina y la corriente de fosgeno son iguales a cero) de la forma más ventajosa al estado de funcionamiento deseado de la capacidad nominal, ni una enseñanza técnica para la actuación concreta de la puesta fuera de servicio más ventajosa de la instalación de producción que se encuentra en funcionamiento (es decir, la corriente de amina y la corriente de fosgeno son iguales a cero). Las medidas técnicas divulgadas en la solicitud (es decir, el aumento de la corriente de fosgeno y/o de la proporción inerte) han de verse solamente en relación con la problemática del funcionamiento (es decir, la corriente de amina es significativamente mayor que cero) de una instalación de producción con una capacidad inferior a la nominal o con la problemática de cómo puede conmutarse una instalación que funciona con capacidad nominal de manera ventajosa a un funcionamiento con capacidad inferior a la nominal (véanse los ejemplos). El documento no hace referencia a la puesta en marcha de corrientes individuales en el arranque o en la puesta fuera de servicio de corrientes individuales en la detención.

60 La descarga de la reacción del recorrido de fosgenación puede, tal como se describe en el documento EP 1 546 091 B1, reprocesarse. El reprocesamiento del producto de reacción se produce en un evaporador de capas, preferentemente en un evaporador de película descendente, en el cual se evaporan de manera cuidadosa fosgeno y

HCl.

El documento US 5 136 087 (B) describe igualmente la retirada de fosgeno de la mezcla de reacción de la fosgenación mediante un vapor de disolvente inerte, el cual puede provenir de la recuperación de disolvente de la instalación de fosgenación.

5 En el documento EP 1 854 783 A2 se describe una forma de realización posible para la separación y recuperación de disolvente. Los di- y poliisocianatos de la serie difenilmetano (MDI), que se obtuvieron mediante reacción de aminas disueltas correspondientemente en un disolvente con fosgeno, se liberan en primer lugar de cloruro de hidrógeno y de fosgeno excedente, y a continuación se lleva a cabo una separación destilativa de esta solución en bruto en isocianato y disolvente. El disolvente se reconduce al proceso para la preparación de soluciones de las substancias primarias de la preparación de poliisocianato. En el caso de la producción de MDI mediante el uso de monoclorobenceno como disolvente, esta separación destilativa puede producirse ventajosamente de tal manera que la solución en bruto de isocianato se reprocesa en dos pasos en un producto de resto líquido que contiene al menos un 95 % en peso de isocianato, referido al peso de la corriente que contiene isocianato, que a continuación se libera de manera preferente en pasos adicionales de productos de bajo punto de ebullición. En un primer paso se separa en este caso preferentemente mediante una destilación flash con presiones absolutas de 600 – 1200 milibares y temperaturas de resto líquido de 110 °C – 170 °C, de un 60 a un 90 % del disolvente contenido en la solución en bruto de isocianato, reprocesándose los vapores desprendidos en una columna de destilación con 5 – 20 niveles de separación y 10 – 30 % de retorno, de manera que se logra una corriente con contenido de disolvente con un contenido de diisocianato de < 100 ppm, preferentemente < 50 ppm, de manera particularmente preferente < 20 ppm, referido al peso de la corriente con contenido de disolvente. En el segundo paso se separa el disolvente restante hasta un contenido residual de 1 – 3 % en peso en el producto de resto líquido a presiones de 60 – 140 milibares absolutos y temperaturas de resto líquido de 130 °C – 190 °C. Los vapores desprendidos pueden reprocesarse igualmente en una columna de destilación con 5 – 20 niveles de separación y 10 – 40 % de retorno, de manera que se logra una corriente con contenido de disolvente con un contenido de diisocianato de < 100 ppm, preferentemente < 50 ppm, de manera particularmente preferente < 20 ppm, referido al peso de la corriente con contenido de disolvente, o tras la condensación se devuelve como afluencia al primer paso de destilación. De igual manera los flujos de destilación separados en los siguientes pasos pueden hacerse retroceder como afluencia al primer paso de destilación.

30 En caso de configuración adecuada de la destilación, el disolvente recuperado presenta los contenidos mencionados anteriormente de diisocianato. Adicionalmente mediante el uso de medidas técnicas adecuadas puede continuar aumentándose la calidad del disolvente con respecto al contenido de diisocianato, en cuanto que nieblas o gotitas de disolvente con contenido de diisocianato se separan en los vapores desprendidos de la separación de disolvente destilativa de uno o de varios niveles mediante separador de humedad, deflector, hidrociclón o mediante enfriamiento (pulverización) con disolvente fresco o reciclado de manera total o parcial. Son posibles también combinaciones de las medidas mencionadas anteriormente. En el documento EP 1 854 783 A2 se describe qué requisitos de calidad existen para un disolvente para un procedimiento para la preparación de poliisocianatos. Ha podido verse que la pureza del disolvente guiado en circuito, el cual se usa para la preparación de la solución de amina usada en la fosgenación, tiene una importancia decisiva para la producción de producto secundario en el isocianato en bruto. Incluso un contenido de solo 100 ppm de fosgeno o de 100 ppm de diisocianato, referido al peso del disolvente, conduce a una formación de producto secundario detectable en el isocianato en bruto. Mientras que esto en el caso de isocianatos destilados, es decir, en el caso de los isocianatos obtenidos como producto de cabeza, conduce a una reducción de rendimiento, en el caso de los isocianatos obtenidos como productos de resto líquido, como por ejemplo, los di- y poliisocianatos de la serie de difenilmetano, se produce debido a ello una influencia no deseada en la calidad (color) y en el comportamiento de reacción. Esto puede detectarse por ejemplo mediante productos secundarios clorados, así como contenido de hierro aumentado.

50 El tetracloruro de carbono como impureza del disolvente accede a través del fosgeno al circuito de fosgenación y se enriquece en el disolvente a través del circuito de disolvente. Con el tiempo se ajusta una concentración que se mantiene igual de tetracloruro de carbono, la cual está marcada por las pérdidas de tetracloruro de carbono a través de la evacuación con el gas de escape. Dependiendo de las condiciones de proceso, un disolvente usado en la fosgenación, el cual no se añadió fresco, sino que tiene su origen en corrientes de reciclaje internas del proceso, tiene un contenido en masa de tetracloruro de carbono de 0,01 % a 5 %, en determinadas circunstancias incluso hasta un 20 %, referido a la masa total del disolvente incluyendo todas las impurezas.

55 El documento DE-A-19942299 describe un procedimiento para la preparación de mono- y oligoisocianatos mediante fosgenación de las correspondientes aminas, disponiéndose una cantidad catalítica de un monoisocianato en un disolvente inerte con fosgeno, añadiéndose la amina, normalmente disuelta en disolvente, y haciéndose reaccionar la mezcla de reacción obtenida con fosgeno. La formación intermedia de suspensiones difícilmente solubles se evita. El isocianato deseado se forma en este caso con reacción completa de la amina con altos rendimientos y alta selectividad en tiempos de reacción claramente acortados, sin que se forme N,N'-urea substituida simétricamente a partir de la amina como producto secundario. El procedimiento es no obstante, sobre todo debido al uso del monoisocianato adicional, el cual posteriormente ha de separarse de nuevo, comparativamente complicado y costoso en energía.

A excepción de unas pocas excepciones el estado de la técnica descrito se ocupa solo de procedimientos, los cuales se encuentran en funcionamiento normal. Los procesos de puesta en marcha hasta alcanzar un estado de funcionamiento estable con las cantidades teóricas de amina deseadas (el llamado "tiempo de arranque") o los procesos de puesta fuera de servicio hasta alcanzar la desconexión completa (el llamado "tiempo de detención") no se tienen en consideración en las publicaciones para procedimientos a gran escala continuos. Solo se tienen en consideración con mayor exactitud las fases de puesta en marcha en publicaciones en las cuales se describe una fosgenación discontinua; véanse por ejemplo, los documentos US 2,908,703 y US 2,822,373. También detenciones de funcionamiento no deseadas (por ejemplo, una desconexión forzosa repentina de la instalación) conducen a corto plazo a desarrollos de procedimiento, los cuales pueden desviarse esencialmente de aquellos en funcionamiento normal.

La presente invención se ocupa especialmente de aquellos desvíos del funcionamiento normal en procedimientos continuos para la preparación de di- y poliisocianatos mediante fosgenación de la correspondiente amina primaria en la fase líquida. Los tiempos de arranque y de detención se dan a menudo en la rutina industrial y no están relacionados obligatoriamente con una apertura u otra actuación mecánica en la instalación de fosgenación, sino solo con la desconexión y el inicio de nuevo de la instalación de fosgenación. Estos tiempos de arranque y de detención se caracterizan en la práctica porque pueden darse desvíos en la proporción de fosgeno con respecto a amina. Esto se observa en particular cuando la cantidad de amina a reaccionar por unidad de tiempo (el flujo de cantidad de amina) es muy pequeño en comparación con el funcionamiento de la instalación con capacidad nominal. Estas oscilaciones en la proporción de fosgeno con respecto a amina son desventajosas, ya que pueden formarse y resultar de forma aumentada substancias sólidas como poliurea o hidrocloreuro de amina. Lo mismo ocurre en caso de desconexiones no planificadas, repentinas de una instalación de fosgenación que se encuentra en funcionamiento normal.

Los desvíos del funcionamiento normal, ya sean planificados o resultado de sucesos inesperados, pueden tener como consecuencia por lo tanto un riesgo aumentado en lo que se refiere a un funcionamiento sin problemas tras restablecerse el estado normal; por ejemplo como consecuencia de un aumento de la formación de acumulaciones en aparatos. Ha existido por lo tanto una necesidad de un procedimiento para la preparación de isocianatos, en cuyo caso este riesgo se minimiza mediante medidas adecuadas.

Haciendo frente a esta necesidad es un objeto de la presente invención un procedimiento continuo para la preparación de un isocianato **(1)** mediante reacción de la correspondiente amina **(2)** con fosgeno **(3)** en un disolvente **(4)** inerte en un recorrido de reacción **(1000)**, el cual comprende

- (a) una zona de mezcla **(1100)** para la mezcla de amina **(2)**, de fosgeno **(3)** y de disolvente **(4)** inerte y
- (b) una zona de reacción **(1200)** dispuesta en lo que a técnica de flujo se refiere tras la zona de mezcla **(1100)**;

a una temperatura teórica T_{teor} , siendo atravesados sucesivamente los pasos

- (A) puesta en marcha de la producción continua,
- (B) producción continua y
- (C) puesta fuera de servicio de la producción continua, y preferentemente
- (D) desplazamiento del fosgeno **(3)** del recorrido de reacción **(1000)**, y cargándose en el paso (A)

(I) la zona de mezcla **(1100)** y la zona de reacción **(1200)** en primer lugar

- (i) solo con disolvente **(4)** inerte al menos parcialmente, calentándose entonces a T_{teor} y cargándose tras ello adicionalmente con fosgeno **(3)** pero no con amina **(2)**, preferentemente junto con más disolvente **(4)** inerte; o
- (ii) cargándose al menos parcialmente con disolvente **(4)** inerte y fosgeno **(3)** sin la amina **(2)** y calentándose tras ello a T_{teor} ;

(II) suministrándose de manera continua solo a continuación del paso (A) (I) a la zona de reacción **(1200)** la amina **(2)**, así como fosgeno adicional **(3)** y disolvente **(4)** inerte adicional a través de la zona de mezcla **(1100)**;

y finalizándose en el paso (C) para la puesta fuera de servicio de la producción continua en primer lugar el suministro de la amina **(2)**, mientras se siguen suministrando de manera continua fosgeno **(3)** y disolvente **(4)** inerte.

El *recorrido de reacción (1000)* denomina la parte de una instalación de fosgenación, en la cual se produce la reacción propiamente dicha de la amina con fosgeno dando lugar a isocianato, es decir, la parte de reacción a diferencia de la parte de procesamiento **(2000)**. Una posible configuración de un recorrido de reacción **1000** (con parte de procesamiento **2000** que se une a ella) en el sentido de la presente invención, la muestra la FIG. 1. Los dispositivos opcionales se muestran en ésta de forma rayada. La parte de reacción comprende según la invención al

menos una zona de mezcla **(1100)** y al menos una zona de reacción **(1200)** dispuesta en lo que a técnica de flujo se refiere, tras la zona de mezcla **(1100)**. *Dispuesta en lo que a técnica de flujo se refiere, tras la zona de mezcla*, significa que la descarga **(5)** de la zona de mezcla fluye a la zona de reacción **(1200)**, pudiendo haber intercalada eventualmente también una instalación de tiempo de permanencia **(1110)**. En el procedimiento según la invención no hay isocianato en el recorrido de reacción **(1000)** durante el desarrollo del paso (A) (I). Será con el inicio del suministro de amina en el paso (A) (II) cuando se forme por vez primera isocianato **(1)**. Tras finalizar el paso (C) el recorrido de reacción **(1000)** queda libre de nuevo de isocianato **(1)**, de manera que el recorrido de reacción **(1000)** durante el paso (A) (I) no contiene isocianato **(1)** del ciclo de producción anterior. Dado que tampoco se dispone isocianato **(1)** en el recorrido de reacción **(1000)**, de esta manera no hay presencia de isocianato **(1)** en el recorrido de reacción **(1000)** en el procedimiento según la invención durante la realización del paso (A) (I).

A continuación se describen con mayor detalle diferentes formas de realización de la invención. Éstas pueden combinarse en este caso de cualquier manera entre sí, siempre y cuando para el experto no resulte del contexto claramente algo diferente.

El **paso (A)** del procedimiento según la invención se refiere al proceso de puesta en marcha del recorrido de reacción **(1000)** partiendo de una instalación de fosgenación que no se encuentra en funcionamiento. En el paso (A) del procedimiento según la invención se lleva ahora el estado de partida correspondientemente presente de tal manera al estado de la producción en condiciones normales, que los problemas mencionados inicialmente no se dan o en todo caso lo hacen mínimamente, como será descrito a continuación en detalle:

En una **primera forma de realización** del procedimiento según la invención el recorrido de reacción **(1000)** comprende solo una zona de mezcla **(1100)** y una zona de reacción **(1200)** postconectada a ésta mediante técnica de flujo, pudiendo estar también reunidas ambas en un único dispositivo, así como dispositivos periféricos, como conducciones de tubo, bombas, dispositivos de calefacción y otros similares. Son dispositivos adecuados para la zona de mezcla **(1100)** conjuntos de mezcla estáticos o dinámicos conocidos por el experto, como se indican por ejemplo en los documentos EP 2 077 150 B1 (mezclador rotor-estátor; véanse en particular los dibujos y las partes de texto correspondientes) y DE 37 44 001 C1 (boquilla de mezcla, véanse en particular los dibujos y las partes de texto correspondientes). Los dispositivos adecuados para la zona de reacción **(1200)** son conocidos por el experto, por ejemplo, reactores tubulares verticales, los cuales están divididos de manera preferente por chapas agujereadas horizontales y pueden calentarse opcionalmente, en caso de desarrollo de procedimiento isotérmico, opcionalmente unidos con un separador postconectado para la separación de fase gaseosa y líquida, como se describe en los documentos EP 0 716 079 B1 con construcciones en el reactor o en EP 1 601 456 B1 sin construcciones en el reactor.

La zona de mezcla y la de reacción se cargan en el **paso (A) (I)** al menos parcialmente con un disolvente **(4)** inerte y fosgeno **(3)**. El fosgeno **(3)** se suministra en este caso de manera preferente como solución de fosgeno **(30)**, es decir, una solución de fosgeno **(3)** con disolvente **(4)** inerte, como se representa en la FIG. 1. La proporción de masa de fosgeno **(3)** en esta solución de fosgeno **(30)** es de preferentemente 3,0 % a 95 %, de manera particularmente preferente de 20 % a 75 %. Para la preparación de la solución de fosgeno **(30)** pueden usarse conjuntos de mezcla adecuados para la mezcla de fosgeno **(3)** y disolvente **(4)** inerte (no mostrado en la FIG. 1). Del estado de la técnica se conocen dispositivos adecuados para ello. Son en este caso *disolventes (4)* inertes adecuados según la invención en las condiciones de reacción, disolventes inertes como por ejemplo, monoclorobenceno, diclorobenceno (en particular el ortoisómero), dioxano, tolueno, xileno, cloruro de metileno, percloroetileno, triclorofluorometano o acetato de butilo. El disolvente **(4)** inerte está preferentemente de manera esencial libre de isocianato (proporción de masa deseada < 100 ppm) y en esencial libre de fosgeno (proporción de masa deseada < 100 ppm), debiendo tenerse en cuenta esto al usarse flujos de reciclaje. De manera preferente se trabaja por lo tanto según un procedimiento como el que se describe en el documento EP 1 854 783 A2. Los disolventes pueden usarse de forma individual o como mezclas cualesquiera de los disolventes mencionados a modo de ejemplo. De manera preferente se usan clorobenceno u orto-diclorobenceno.

En la variante (i) se cargan en primer lugar al menos parcialmente la zona de mezcla **(1100)** y la zona de reacción **(1200)** con disolvente **(4)** inerte y tras ello se calientan a la temperatura teórica deseada, la cual tiene preferentemente un valor de 80 °C a 130 °C, de manera particularmente preferente de 95 °C a 115 °C. La adición del disolvente **(4)** inerte en este paso parcial puede, tal como se representa en la FIG. 1, producirse a través de la conducción, la cual conduce a la mezcla de fosgeno **(3)** y disolvente **(4)** inerte, quedando interrumpido mientras tanto el suministro de fosgeno **(3)**. Es posible no obstante también (indicado a rayas en la FIG. 1), proporcionar una conducción de suministro propia solo para el disolvente **(4)** inerte. A continuación se mezcla el disolvente **(4)** inerte con fosgeno **(3)**, preferentemente como se representa en la FIG. 1 en forma de una solución de fosgeno **(30)**, y en concreto preferentemente durante tanto tiempo hasta que en la zona de reacción **(1200)** se ajusta una proporción de masa de fosgeno **(3)** de 0,5 % a 20 %, de manera particularmente preferente de 1 % a 10 %, referido a la masa total de fosgeno **(3)** y de disolvente **(4)** inerte. Tan pronto como se han alcanzado la temperatura teórica deseada y la proporción de masa deseada de fosgeno **(3)** en el disolvente **(4)** inerte, se inicia mediante la adición de amina **(2)**, preferentemente como se muestra en la FIG. 1 en forma de una solución de amina **(20)**, es decir, una solución de la amina **(2)** en el disolvente **(4)** inerte, y fosgeno adicional **(3)**, preferentemente más solución de fosgeno **(30)**, la fosgenación. La proporción de masa de la amina **(2)** en la solución de amina **(20)** es en este caso preferentemente de 5,0 % a 95 %, de manera particularmente preferente de 20 % a 70 %. Ha resultado ventajoso enjuagar el

recorrido de reacción **(1000)** antes de llevarse a cabo el paso (A) con un disolvente **(4)** inerte.

En la variante (ii) se introducen disolvente **(4)** inerte y fosgeno **(3)** en la zona de mezcla **(1100)** y en la zona de reacción **(1200)**, antes de calentarse a la temperatura teórica deseada, que también en esta forma de realización tiene preferentemente un valor de 80 °C a 130 °C, de manera particularmente preferente de 95 °C a 115 °C. Esto se produce preferentemente de manera que en primer lugar se prepara una solución de fosgeno **(3)** en el disolvente **(4)** inerte (solución de fosgeno **(30)**), siendo la proporción de masa de fosgeno **(3)** en el disolvente **(4)** inerte preferentemente de 0,5 % a 20 %, de manera particularmente preferente de 1 % a 10 %, referido a la masa total de fosgeno y disolvente inerte. Esta solución de fosgeno **(30)** se introduce a través de la zona de mezcla **(1100)** en la zona de reacción **(1200)**, como se muestra en la FIG. 1.

En las dos variantes (i) e (ii) se procede preferentemente de manera que al final del paso A (I) se han cargado al menos un 50 % en volumen, preferentemente al menos un 80 % en volumen, de manera particularmente preferente al menos un 99 % en volumen, de manera muy particularmente preferente un 100 % en volumen del volumen interior puesto a disposición para la reacción de la amina **(2)** con el fosgeno **(3)** en el disolvente **(4)** inerte, de la zona de reacción **(1200)**, con la mezcla de amina **(2)**, fosgeno **(3)** y disolvente **(4)** inerte. El "volumen interior puesto a disposición para la reacción de la amina **(2)** con el fosgeno **(3)** en el disolvente **(4)** inerte, de la zona de reacción **(1200)**" alcanza en la zona de reacción **(1200)** en la configuración según la FIG. 1, hasta la línea a puntos a la altura de la conducción para el producto en bruto **(61)** líquido.

La adición de amina en el paso A (II) se inicia solo una vez que las zonas de mezcla y de reacción están cargadas al menos parcialmente con disolvente inerte y fosgeno y se ha alcanzado la temperatura teórica de la reacción. De esta manera se da lugar a que al inicio del paso A (II) exista un excedente molar muy alto de fosgeno **(3)** con respecto a la amina **(2)**, debido a lo cual se reduce el riesgo de la formación de películas y acumulaciones en las paredes de los dispositivos en el recorrido de reacción.

Las aminas **(2)** adecuadas según la invención, las cuales se hacen reaccionar mediante el procedimiento descrito dando lugar a los correspondientes isocianatos, son metilendifenildiamina, polifenilpoliamina de polimetileno, mezclas de metilendifenildiamina y polifenilpoliamina de polimetileno, toluenodiamina, xililenodiamina, hexametilenodiamina, isoforondiamina y naftildiamina. Son preferentes metilendifenildiamina, mezclas de metilendifenildiamina y polifenilpoliamina de polimetileno, así como toluenodiamina.

En el **paso A (II)** es preferente preparar una solución de la amina **(2)** en un disolvente **(4)** inerte (solución de amina **(20)**) y suministrar ésta junto con una solución de fosgeno **(3)** en un disolvente **(4)** inerte (solución de fosgeno **(30)**) a la zona de mezcla **(1100)**, como se muestra en la FIG. 1. De manera conveniente se elegirá para la amina y para el fosgeno el mismo disolvente **(4)**, si bien esto no es obligatoriamente necesario. La proporción de masa de la amina **(2)** en la solución de amina **(20)** es en este caso preferentemente de 5,0 % a 95 %, de manera particularmente preferente de 20 % a 70 %, referido a la masa total de la amina **(2)** y del disolvente **(4)** inerte. La proporción de masa del fosgeno **(3)** en la solución de fosgeno **(30)** es en este caso preferentemente de 3,0 % a 95 %, de manera particularmente preferente de 20 % a 75 %, referido a la masa total de fosgeno **(3)** y de disolvente **(4)** inerte.

Las soluciones de fosgeno y amina usadas preferentemente se atemperan antes de la introducción en la zona de mezcla **(1200)**, y en concreto de manera que la temperatura de mezcla antes de iniciarse la reacción de fosgenación o la reacción de la amina **(2)** y HCl formado dando lugar al correspondiente hidrocloreuro de amina, es lo suficientemente alta para evitar una separación de la solución de amina en dos fases. Una separación de fases de este tipo conduce a un excedente de amina local, el cual puede conducir a una formación aumentada de ureas de amina y fosgeno y de esta manera a una formación de sustancias sólidas aumentada pudiendo llegar hasta el atasco del dispositivo de mezcla. Este fenómeno puede observarse en determinados intervalos de temperatura. La solución de fosgeno **(30)** presenta por lo tanto de manera preferente una temperatura de -20 °C a +80 °C, de manera particularmente preferente de -10 °C a +20 °C. De manera muy particularmente preferente la temperatura de la solución de fosgeno **(30)** se encuentra en el intervalo de -5 °C a +10 °C. La solución de amina **(20)** se atempera preferentemente a una temperatura de +25 °C a +160 °C, de manera particularmente preferente de +40 °C a +140 °C. De manera muy particularmente preferente la temperatura de la solución de amina se encuentra en el intervalo de +50 °C a +120 °C. El atemperado y la dosificación de las soluciones de educto se producen preferentemente en un nivel de presión, el cual se encuentra por encima de la presión del vapor de la correspondiente solución. En este caso puede ajustarse una presión absoluta de 1,0 bares a 70 bares, preferentemente de 2,0 bares a 45 bares, de manera muy particularmente preferente de 3 bares a 25 bares.

Las concentraciones y los flujos de cantidad de los eductos amina y fosgeno se eligen en el paso (A) (II) preferentemente de tal manera que en la zona de mezcla **(1100)** tras desplazamiento completo de la mezcla de amina **(2)**, fosgeno **(3)** y disolvente **(4)** inerte que se dispone en el paso (A) (I), se ajusta una proporción molar de fosgeno con respecto a grupos amino primarios de 1,1 : 1 a 30 : 1, de manera particularmente preferente de 1,25 : 1 a 3 : 1.

En una **segunda forma de realización** del procedimiento según la invención, entre la zona de mezcla **(1100)** y la zona de reacción **(1200)** hay dispuesta una instalación de tiempo de permanencia adicional **(1110)**; indicada a rayas en la FIG. 1) para la optimización de la mezcla de los eductos amina y fosgeno. Ésta es en el caso más sencillo un

tubo, cuyo diámetro y longitud se adaptan a la capacidad de producción deseada del recorrido de reacción **(1000)**. Los eductos disolvente **(4)** inerte y fosgeno **(3)** a añadir en el paso (A) (I) acceden a través de la zona de mezcla **(1100)** pasando por la instalación de tiempo de permanencia **(1110)** a la zona de reacción **(1200)**, es decir, también la instalación de tiempo de permanencia **1110** se carga antes de la adición de amina con disolvente inerte y fosgeno según la variante (i) o (ii), preferentemente por completo, para poder cargar la zona de reacción **(1200)** al menos parcialmente con disolvente inerte y fosgeno. Todos los ámbitos de preferencia (pureza de disolvente, presión, temperatura, proporción de masa de amina y de fosgeno en las correspondientes soluciones, proporción molar de fosgeno con respecto a grupos amino primarios), mencionados para la primera forma de realización tienen validez en igual medida para esta forma de realización. Lo mismo es válido para las materias primas y dispositivos caracterizados como preferentes.

En una **tercera forma de realización** del procedimiento según la invención, que puede combinarse con las dos formas de realización anteriores, hay postconectado a la zona de reacción **(1200)** un dispositivo **(1300)** para la separación del producto intermedio cloruro de ácido carbámico que hace su aparición en fosgenaciones de fase líquida de aminas (mostrado a rayas en la FIG. 1). Esto es ventajoso cuando el producto en bruto **(61)** líquido que sale de la zona de reacción **(1200)** obtenido tras la separación de la fase gaseosa **(71)** con contenido de cloruro de hidrógeno y fosgeno contiene aún proporciones substanciales de cloruro de ácido carbámico no separado. El experto conoce dispositivos **(1300)** adecuados; como ejemplos en los cuales se produce mecánicamente la película de líquido se nombran por ejemplos los evaporadores de capa delgada SAMBAY y LUWA, así como el evaporador de capa delgada Sako y el evaporador centrífugo ALFA-LAVAL. Pueden usarse también evaporadores de capa, los cuales no presentan partes móviles. Son ejemplos de ello evaporadores de película descendente (denominados también como evaporadores de corriente descendente o evaporadores de capa descendente) o también evaporadores de tubo helicoidal y evaporadores ascendentes. En el dispositivo 1300 se separa el cloruro de ácido carbámico aún presente en el producto en bruto **61** líquido, en el isocianato deseado y en el cloruro de hidrógeno. En el dispositivo **1300** se obtiene de esta manera una corriente **(62)** líquida con contenido de isocianato y una corriente de gas **(72)** con contenido de cloruro de hidrógeno (y eventualmente fosgeno excedente).

En esta forma de realización no es necesaria obligatoriamente una carga del dispositivo **1300** con fosgeno **(3)** y disolvente **(4)** inerte antes de que en el paso (A) (II) se inicie la adición de la amina **(2)**. Todos los ámbitos de preferencia (pureza de disolvente, presión, temperatura, proporción de masa de amina y de fosgeno en las correspondientes soluciones, proporción molar de fosgeno con respecto a grupos amino primarios), mencionados para la primera forma de realización tienen validez en igual medida para esta forma de realización. Lo mismo es válido para las materias primas y dispositivos caracterizados como preferentes.

Tras alcanzarse el estado de funcionamiento deseado se produce la producción continua del isocianato **(paso (B))** en el recorrido de reacción **(1000)**. El paso (B) puede llevarse a cabo según un procedimiento conocido del estado de la técnica. Se describen procedimientos adecuados por ejemplo en los documentos EP 1 616 857 A1, EP 1 873 142 A1, EP 0 716 079 B1 o EP 0 314 985 B1, los cuales pueden usarse básicamente sin medidas particulares en el paso (B) del procedimiento según la invención. Las concentraciones y los flujos de cantidad de los eductos amina **(2)** y fosgeno **(3)** se eligen en este caso preferentemente sin embargo de tal manera que en la zona de mezcla **(1100)** se ajusta una proporción molar de fosgeno con respecto a grupos amino primarios de 1,1 : 1 a 30 : 1, de manera particularmente preferente de 1,25 : 1 a 3 : 1. Por lo demás se mantienen de manera preferente las configuraciones preferentes descritas para el paso (A) en lo que se refiere a la pureza del disolvente, a la presión, a la temperatura, a la proporción de masa de amina y fosgeno en las correspondientes soluciones también en el paso (B).

Todos los procedimientos para la producción continua de un isocianato en la fase líquida proporcionan un producto en bruto, el cual comprende una fase líquida, la cual contiene junto con el isocianato deseado cloruro de hidrógeno disuelto y fosgeno disuelto excedente, así como una fase gaseosa, la cual contiene gas de cloruro de hidrógeno y fosgeno. Tras la separación de la fase gaseosa **71** (por ejemplo en caso de salida de la zona de reacción **(1200)** como se muestra en la FIG. 1 o en un separador adecuado, el cual se une a la zona de reacción) queda una solución en bruto de isocianato líquida **(61)**, la cual, eventualmente tras atravesar un dispositivo para la separación de cloruro de ácido carbámico **(1300)**, continúa procesándose según procedimientos conocidos del estado de la técnica (separación del disolvente, limpieza fina del isocianato – representado en la FIG. 1 de manera meramente esquemática como zona de procesamiento **2000**), para obtener el isocianato **(1)** deseado con una pureza lo más alta posible. Se describen procedimientos adecuados en los documentos EP 1 854 783 A2 y EP 1 506 957 A1, o también EP 1 371 635 B1.

Es conocido por el experto que tampoco una producción básicamente continua puede funcionar durante el tiempo que se quiera, sino que ha de interrumpirse con determinados intervalos, por ejemplo para llevar a cabo trabajos de mantenimiento. La puesta fuera de servicio de una producción de isocianato continua de un modo que evite los problemas mencionados inicialmente en caso de la reanudación de la marcha, o que al menos los minimice, es objeto del **paso (C)** del procedimiento según la invención.

Es esencial ahora según la invención que para la puesta fuera de servicio de la producción continua se finalice el suministro de la amina **(2)**, mientras que continúan suministrándose fosgeno **(3)** y disolvente **(4)** inerte durante un periodo de tiempo *tc*. Debido a que continúan suministrándose fosgeno **(3)** y disolvente **(4)** inerte, preferentemente como solución de fosgeno **(30)**, se logra un excedente de fosgeno de gran tamaño mediante el cual reaccionan

5 todos los productos intermedios aún presentes en el recorrido de reacción (1000), como el hidrocloruro de amina y el cloruro de ácido carbámico. De manera preferente el periodo de tiempo t_c se elige en este caso de tal manera que el volumen interior puesto a disposición para la reacción de la amina (2) con el fosgeno (3) en el disolvente (4) inerte, de la zona de reacción (1200), es atravesado de 0,1 veces a 10 veces, preferentemente de 1 vez a 5 veces, con fosgeno (1) y disolvente (4) inerte, preferentemente en forma de solución de fosgeno (30). Si se mantienen estos valores, la zona de mezcla (1100) y, siempre y cuando esté presente, la instalación de tiempo de permanencia (1110) son atravesadas normalmente en esencial más a menudo, dado que éstas son en general esencialmente más pequeñas que la zona de reacción (1200). Cuanto mayor es la exhaustividad con la que se lleva a cabo este proceso, menor es el riesgo de la formación de películas y acumulaciones. En este caso el recorrido de reacción (1000) puede calentarse total o parcialmente mediante calentamiento técnico, manteniéndose preferentemente como máximo las temperaturas del modo de funcionamiento continuo (paso (B)). Tras llevarse a cabo el paso (C) en el recorrido de reacción ya solo hay por lo tanto fosgeno (3) y disolvente (4) inerte. El isocianato (1) y la amina (2) sin reaccionar eventualmente presente, así como eventuales productos intermedios presentes, se eliminan mediante el paso (C) del recorrido de reacción.

15 Una vez se ha producido el intercambio de volumen deseado en el paso (C), se desplaza finalmente, de manera preferente en un paso (D), el fosgeno (3) con disolvente (4) inerte del recorrido de reacción (1000). Para este fin se finaliza en primer lugar solo el suministro del fosgeno (3), mientras continúa suministrándose de manera continua disolvente inerte. Para alcanzar un efecto constante la duración t_D de este lavado de disolvente debería elegirse preferentemente de tal manera que el volumen interior puesto a disposición para la reacción de la amina (2) con el fosgeno (3) en el disolvente (4) inerte, de la zona de reacción (1200), sea atravesado de 0,1 veces a 10 veces, preferentemente de 1 vez a 5 veces, con disolvente (4) inerte. Si se mantienen estos valores, la zona de mezcla (1100) y, siempre y cuando esté presente, la instalación de tiempo de permanencia (1110) son atravesadas normalmente en esencial más a menudo, dado que éstas son en general esencialmente más pequeñas que la zona de reacción (1200). También pueden aplicarse y ser ventajosas en el sentido de la presente invención duraciones de enjuague de varios días. La cantidad de disolvente y la duración de enjuague a elegir dependen además de del volumen del dispositivo del recorrido de reacción (1000), incluidos los dispositivos periféricos, también, siempre y cuando no pueda evitarse por completo, de la cantidad de acumulaciones eventualmente presentes.

Mediante el modo de proceder según la invención resultan las siguientes ventajas para la preparación de isocianatos:

- 30 i) la productividad del recorrido de reacción es mayor, dado que son necesarios tiempos de limpieza menores.
- ii) La productividad del recorrido de reacción es mayor, dado que se dan menos pérdidas de presión en los dispositivos de mezcla y en los conductos de tubería.
- 35 iii) La eficiencia energética del recorrido de reacción es mayor, dado que menos acumulaciones en las paredes de los aparatos garantizan una mejor transmisión de calor.
- iv) Resulta menos deshecho tras la limpieza del recorrido de reacción (formación de poliurea minimizada).
- v) La formación de sustancias sólidas, las cuales pueden influir negativamente en los dispositivos postconectados como bombas y columnas, debido a abrasión o acumulaciones, se minimiza.

40 El procedimiento según la invención posibilita de esta manera mediante el aseguramiento de un excedente de gran tamaño de fosgeno (3) con respecto a la amina (2) al inicio del paso A (II) un inicio técnicamente sin problemas del recorrido de reacción sin tiempos de inactividad con una calidad de producto final directamente alta del isocianato deseado. El procedimiento según la invención posibilita también una puesta en marcha más rápida y con ello un aumento más rápido de la corriente de cantidad de amina y debido a ello una producción aumentada.

Ejemplos

45 **Condiciones generales para la preparación de una mezcla a partir de diisocianato de metilendifenilo y poliisocianato de polimetileno (en lo sucesivo sumariamente MDI) con instalación de producción "en funcionamiento" (en correspondencia con el paso (B) del procedimiento según la invención)**

4,3 t/h de una mezcla de metilendifenildiamina y polifenilpoliamina de polimetileno (en lo sucesivo sumariamente MDA; 2) a una temperatura de 110 °C se mezclan con 11 t/h de monoclorobenceno (MCB; 4) a una temperatura de 30 °C como disolvente a través de un mezclador estático (1100) dando lugar a una solución de MDA (20) al 28 %. Se pone a disposición fosgeno (3) a través de un generador de fosgeno y un condensador de fosgeno. A continuación el fosgeno (3) se ajusta en un tanque de solución de fosgeno con MCB (4) a una solución de fosgeno (30) al 35 %. Cada hora se hacen reaccionar 24 toneladas de solución de fosgeno (30) al 35 % a una temperatura de 0 °C con 4,3 toneladas de MDA (3) en forma de la solución de MDA (20) al 28 % a una temperatura de 45 °C en una reacción adiabática, como se describe en el documento EP 1 873 142 B1. Tras la mezcla de las dos soluciones de sustancia en bruto en el dispositivo de mezcla (1100) se lleva la solución de reacción (5) obtenida con una temperatura de 85 °C a través de una conducción de suspensión (1200) a una torre de fosgenación (1200) calentada. En la cabeza de la torre de fosgenación predominan una presión absoluta de 1,6 bares y una temperatura

de 111 °C. El cloruro de hidrógeno resultante en la reacción se evacúa junto con trazas de fosgeno y MCB como corriente de gas (71). La mezcla de reacción (61) líquida se retira de la torre de fosgenación (1200) y se suministra a la secuencia de reprocesamiento (2000). Para ello se introduce en primer lugar como corriente lateral en una columna de desfosgenación calentada. A una temperatura de cabeza de 116 °C y una presión absoluta de 1,6 bares se evacua a través de la cabeza fosgeno con trazas MCB y cloruro de hidrógeno. El fosgeno es absorbido en una columna de absorción de fosgeno y se lleva a un tanque de solución de fosgeno, y el cloruro de hidrógeno se guía a un absorbedor de cloruro de hidrógeno y entonces para su uso posterior a un tanque de ácido clorhídrico. Tras la separación de cloruro de hidrógeno y de fosgeno excedente de la solución de reacción con contenido de isocianato se obtiene una solución en bruto de isocianato, la cual se evacua del resto líquido de la columna de desfosgenación y se lleva con una temperatura de 155 °C a un primer nivel de destilación, para liberarla de disolvente MCB. La presión absoluta en la cabeza de esta columna de destilación de disolvente es de 800 milibares con una temperatura de resto líquido de 155 °C. A través de la cabeza se evacúa MCB en forma de gas, pulverizándose esta corriente de gas de MCB con MCB frío (30 °C) en una columna de lavado, para evitar un posible arrastre de isocianato a las conducciones de vacío. El producto de reacción se evacúa del resto líquido de la columna y se libera en una segunda columna hasta un 1 % de MCB restante. A continuación se libera en un evaporador de corriente contraria con una presión absoluta de 20 milibares y una temperatura de resto líquido de 210 °C, el producto de componentes secundarios como fenilisocianato y MCB restante. En este caso resultan como producto de resto líquido 5,4 t/h de MDI, que se reprocesa mediante destilación adicional dando lugar a MDI de la pureza deseada (1) y a continuación se lleva para su uso posterior a un tanque. El MDI producido de esta manera tiene un contenido de disolvente residual de MCB de < 5 ppm (GC), un contenido de cloro hidrolizable de < 100 ppm (tras solvólisis mediante análisis volumétrico) y un contenido de cloro ligado de < 50 ppm (combustión Wickboldt).

Ejemplo 1 (ejemplo de comparación, paso (C) no según la invención)

La preparación de 5,4 t/h de MDI en modo de funcionamiento continuo se llevó a cabo, como se describe en las condiciones generales, con carga nominal. La instalación fue puesta fuera de servicio, deteniéndose el suministro de solución de fosgeno y de solución de MDA *al mismo tiempo* de manera abrupta. Se dejó enfriar el reactor, manteniéndose la presión del reactor constante con nitrógeno. Tras trabajos de reparación de un día en otra parte de la instalación se llenó la instalación de fosgenación para la puesta en marcha de la instalación, con disolvente hasta la altura de la conducción de extracción para el producto en bruto (61), y se calentó con la ayuda de un portador de calor a 105 °C. El suministro de solución de fosgeno se puso en funcionamiento con una carga del 25 % de la carga nominal. Tras una hora se inició el suministro de solución de MDA con una carga del 15 % de la carga nominal, lo cual se correspondió con un rendimiento de producción de 0,8 t/h (MDI). Las dos corrientes de cantidad deberían haber sido aumentadas entonces dentro de las dos siguientes horas a la carga nominal. Esto no resultó debido a apelmazamientos de sustancias sólidas, las cuales se habían formado tras la desconexión abrupta en la zona del reactor de fosgenación y en el dispositivo de mezcla. La presión previa de los eductos 20 y 30 puesta a disposición ya no fue suficiente para alcanzar la carga nominal deseada. La instalación tuvo que ser puesta fuera de servicio y las zonas ocupadas con sustancias sólidas limpiadas.

Ejemplo 2 (ejemplo de comparación, paso (A) no según la invención)

La preparación de 5,4 t/h de MDI en modo de funcionamiento continuo se llevó a cabo, como se describe en las condiciones generales, con carga nominal. La instalación fue puesta fuera de servicio, en cuanto que en primer lugar se detuvo el suministro de MDA. El MCB del suministro de solución de MDA y la solución de fosgeno continuaron durante una hora con la cantidad de carga nominal del funcionamiento anterior. A continuación se detuvo el suministro de fosgeno y la instalación se liberó de fosgeno mediante un lavado de dos horas con MCB. La temperatura de la instalación de fosgenación se mantuvo mediante calentamiento técnico a 110 °C. Ahora se dejó enfriar la instalación de fosgenación, manteniéndose constante la presión de la instalación con nitrógeno. Tras trabajos de reparación de varios días en otra parte de la instalación se llenó la instalación de fosgenación para la puesta en marcha de la instalación, con disolvente hasta la altura de la conducción de extracción para el producto en bruto (61), y se calentó con la ayuda de un portador de calor a 105 °C. Los suministros de solución de fosgeno y de solución de MDA se iniciaron *al mismo tiempo*. La instalación se puso en funcionamiento con un 15 % de la capacidad nominal, lo cual se correspondió con un rendimiento de producción de 0,8 t/h (MDI). Las corrientes de cantidad se aumentaron entonces en las dos siguientes horas a carga nominal, y la instalación se llevó al modo continuo (paso (B)). Tras otras cinco horas con carga nominal tuvo que detenerse la instalación de fosgenación por completo, ya que las bases de distribución de la columna de desfosgenación comenzaron a atascarse y debido a ello aumentó la pérdida de presión a través de la columna. La instalación tuvo que ponerse fuera de servicio para liberar la columna de desfosgenación de urea apelmazada y libre en la columna y para prepararla para una nueva puesta en marcha.

Ejemplo 3 (según la invención)

La preparación de 5,4 t/h de MDI en modo de funcionamiento continuo se llevó a cabo, como se describe en las condiciones generales, con carga nominal. La instalación fue puesta fuera de servicio, en cuanto que en primer lugar se detuvo el suministro de MDA. El MCB del suministro de solución de MDA y la solución de fosgeno continuaron durante una hora con la cantidad de carga nominal del funcionamiento anterior. A continuación se detuvo el suministro de fosgeno y la instalación se liberó de fosgeno mediante un lavado de dos horas con disolvente. La

5 temperatura de la instalación de fosgenación se mantuvo mediante calentamiento técnico a 110 °C. Ahora se dejó
enfriar la instalación de fosgenación, manteniéndose constante la presión de la instalación con nitrógeno. Tras
trabajos de reparación de varios días en otra parte de la instalación se llenó la instalación de fosgenación para la
puesta en marcha de la instalación, con disolvente hasta la altura de la conducción de extracción para el producto en
bruto (61), y se calentó con la ayuda de un portador de calor a 105 °C. El suministro de solución de fosgeno se puso
en funcionamiento con una carga del 25 % de la carga nominal. Tras una hora se inició el suministro de solución de
MDA con una carga del 15 % de la carga nominal, lo cual se correspondió con un rendimiento de producción de 0,8
t/h (MDI). Las corrientes de cantidad se aumentaron entonces en las dos siguientes horas a carga nominal, y la
10 instalación de fosgenación se usó a continuación, como se describe en las condiciones generales, durante varios
meses. La puesta en marcha resultó directamente con producto conforme a las especificaciones.

Tal y como muestran los ejemplos, en el caso de apelmazamientos ya presentes en el reactor de fosgenación
resultan durante la puesta en marcha de la fosgenación grandes problemas con el suministro de educto a la
instalación. En el caso del modo de proceder según la invención en la puesta en marcha y en la puesta fuera de
servicio se reduce claramente con respecto a ello la formación de apelmazamientos y acumulaciones, la instalación
15 puede funcionar durante un ciclo de producción largo y resulta durante la totalidad del tiempo producto conforme a
las especificaciones.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento continuo para la preparación de un isocianato **(1)** mediante reacción de la correspondiente amina **(2)** con fosgeno **(3)** en un disolvente inerte **(4)** en una sección de reacción **(1000)**, la cual comprende
- (a) una zona de mezcla **(1100)** para la mezcla de amina **(2)**, de fosgeno **(3)** y de disolvente inerte **(4)** y
- 5 (b) una zona de reacción **(1200)** dispuesta en lo que a técnica de flujo se refiere tras la zona de mezcla **(1100)**;
- a una temperatura teórica T_{teor} , recorriéndose sucesivamente los pasos de
- (A) puesta en marcha de la producción continua,
- (B) producción continua y
- (C) puesta fuera de servicio de la producción continua, y
- 10 cargándose en el paso (A)
- (I) la zona de mezcla **(1100)** y la zona de reacción **(1200)** en primer lugar
- (i) al menos parcialmente solo con disolvente inerte **(4)**, calentándose entonces a T_{teor} y cargándose tras ello adicionalmente con fosgeno **(3)** pero no con amina **(2)**, preferentemente junto con más disolvente inerte **(4)**; o
- 15 (ii) cargándose al menos parcialmente con disolvente inerte **(4)** y fosgeno **(3)** sin la amina **(2)** y calentándose tras ello a T_{teor} ;
- (II) suministrándose de manera continua solo a continuación del paso (A) (I) a la zona de reacción **(1200)** la amina **(2)**, así como fosgeno adicional **(3)** y disolvente inerte **(4)** adicional, a través de la zona de mezcla **(1100)**;
- y finalizándose en el paso (C) para la puesta fuera de servicio de la producción continua en primer lugar solo el suministro de la amina **(2)**, mientras se siguen suministrando de manera continua fosgeno **(3)** y disolvente inerte **(4)**.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, habiendo prevista entre la zona de mezcla **(1100)** y la zona de reacción **(1200)** una instalación de tiempo de permanencia **(1110)** adicional.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el cual hay postconectado a la zona de reacción **(1200)** un dispositivo **(1300)** para separar cloruro de ácido carbámico.
- 25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que a continuación del paso (C) se recorre el paso (D) de la expulsión del fosgeno **(3)** de la sección de reacción **(1000)**, el cual se lleva a cabo finalizando en primer lugar solo el suministro del fosgeno **(3)**, mientras que se continua suministrando de manera continua disolvente inerte.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la T_{teor} es de 80 °C a 130 °C, de manera particularmente preferente de 95 °C a 115 °C.
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en el paso (A) (I) se ajusta una proporción de masa de fosgeno **(3)** del 0,5 % al 20 %, de manera particularmente preferente del 1 % al 10 %, referido a la masa total de fosgeno **(3)** y del disolvente inerte **(4)**.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el paso A (I) se lleva a cabo de tal manera que al final de este paso se han cargado al menos un 50 % en volumen, preferentemente al menos un 80 % en volumen,
- 35 de manera particularmente preferente al menos un 99 % en volumen, de manera muy particularmente preferente un 100 % en volumen del volumen interior, puesto a disposición para la reacción de la amina **(2)** con el fosgeno **(3)** en el disolvente inerte **(4)**, de la zona de reacción **(1200)** con la mezcla de amina **(2)**, fosgeno **(3)** y disolvente inerte **(4)**.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en el paso (C) continúan suministrándose de manera continua fosgeno **(1)** y disolvente inerte **(4)** durante un periodo de tiempo t_c , eligiéndose el periodo de tiempo t_c de tal manera que el volumen interior puesto a disposición para la reacción de la amina **(2)** con el fosgeno **(3)** en el disolvente inerte **(4)**, de la zona de reacción **(1200)**, es atravesado de 0,1 veces a 10 veces,
- 40 preferentemente de 1 vez a 5 veces, con fosgeno **(1)** y disolvente inerte **(4)**, preferentemente en forma de una solución **(30)** de fosgeno **(3)** en disolvente inerte **(4)**.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 8, en el que en el paso (D) tras finalización del suministro del fosgeno **(3)** se suministra disolvente inerte **(4)** aún durante un periodo de tiempo t_d de forma continua, eligiéndose el periodo de tiempo t_d de tal manera que el volumen interior, puesto a disposición para la reacción de la amina **(2)** con el fosgeno **(3)** en el disolvente inerte **(4)**, de la zona de reacción **(1200)** es atravesado de 0,1 veces a 10 veces, de manera particularmente preferente de 1 vez a 5 veces, con disolvente inerte **(4)**.
- 45

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que las concentraciones y las cor317249 rientes de cantidad de los eductos amina y fosgeno en el paso (A) (II) se eligen de tal manera que en la zona de mezcla **(1100)** tras expulsión completa de la mezcla de amina **(2)**, fosgeno **(3)** y disolvente inerte **(4)** que se dispone en el paso (A) (I), se ajusta una proporción molar de fosgeno con respecto a grupos amino primarios de 1,1 : 1 a 30 : 1, de manera particularmente preferente de 1,25 : 1 a 3 : 1.
- 5
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la amina **(2)** se elige del grupo consistente en metilendifenildiamina, polifenilpoliamina de polimetileno, una mezcla de metilendifenildiamina y polifenilpoliamina de polimetileno, toluenodiamina, xililenodiamina, hexametenodiamina, isoforondiamina y naftildiamina.
- 10
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la amina **(2)** es metilendifenildiamina o una mezcla de metilendifenildiamina y polifenilpoliamina de polimetileno o toluenodiamina.
13. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la amina **(2)** es metilendifenildiamina o una mezcla de metilendifenildiamina y polifenilpoliamina de polimetileno.
14. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la amina **(2)** es toluenodiamina.
- 15
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el disolvente inerte **(4)** está elegido del grupo consistente en monoclorobenceno, diclorobenceno, dioxano, tolueno, xileno, cloruro de metileno, percloroetileno, triclorofluormetano y acetato de butilo.

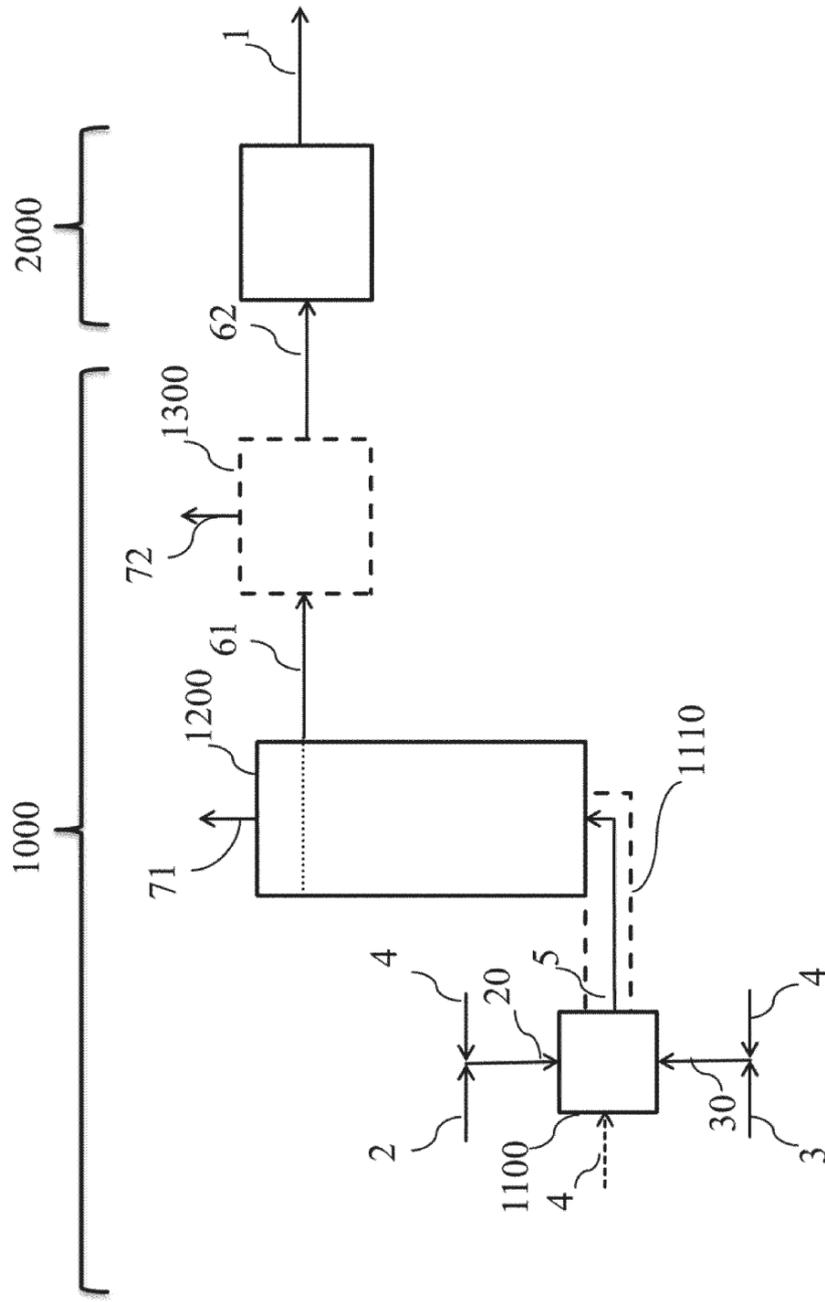


FIG. 1