

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 449**

51 Int. Cl.:

**B01J 19/24** (2006.01)

**C01B 32/80** (2007.01)

**C07C 68/02** (2006.01)

**B01J 19/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.08.2015 PCT/EP2015/068811**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2016 WO16026799**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2015 E 15759658 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 3194067**

54 Título: **Procedimiento para la fosgenación de compuestos que contienen grupos hidroxilo, tiol, amino y/o formamida**

30 Prioridad:

**20.08.2014 DE 102014111902**

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

**25.10.2018**

73 Titular/es:

**BAYER AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)  
Kaiser-Wilhelm-Allee 1  
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**MLECZKO, LESLAW;  
WOLF, AUREL;  
SCHELLEN, RALPH;  
METAXAS, KONSTANTINOS y  
ROGGAN, JENS STEFAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 687 449 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 fosgenación de compuestos que contienen grupos hidroxilo, tiol, amino y/o formamida

Los trabajos que han conducido hasta la presente invención se han subvencionado de acuerdo con el acuerdo de ayuda de financiación n.º 245988-1 en el Séptimo Programa Marco de la Unión Europea (FP7/2007-2013)-INCAS (Integration of Nanoreactor and multisite Catalysis for a Sustainable chemical production).

La presente invención se refiere a un procedimiento para la reacción de fosgeno con compuestos que contienen grupos hidroxilo, tiol, amino y/o formamida, que comprende las etapas: (I) facilitación de un reactor, que comprende un primer espacio de reacción y un segundo espacio de reacción, estando separados uno de otro el primer y el segundo espacio de reacción por una membrana de carbono porosa; (II) facilitación de monóxido de carbono y cloro en el primer espacio de reacción; así como, al mismo tiempo, (III) facilitación de un compuesto que contiene grupos hidroxilo, tiol, amino y/o formamida en el segundo espacio de reacción. Además, se refiere a un reactor que es adecuado para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención.

El fosgeno ( $\text{COCl}_2$ ) es un reactivo clave en la producción de productos farmacéuticos, poliuretanos y policarbonatos. Es un agente químico muy reactivo, pero también muy tóxico, y el procedimiento de preparación a gran escala siempre conlleva riesgos, a causa de las cantidades de fosgeno presentes en una instalación (retención, *hold-up*), para el medio ambiente en el caso de una liberación no intencionada por fugas en conductos u otros daños en partes de la instalación.

Un ejemplo del uso a gran escala de fosgeno como reactivo clave es la preparación de carbonato de difenilo (DPC). El DPC es un producto intermedio importante para la síntesis de policarbonatos cualitativamente de alto valor, por ejemplo mediante la transesterificación con bisfenol A. La síntesis de DPC partiendo de fenol y fosgeno (fosgenación directa) transcurre en dos etapas: la primera etapa comprende la preparación de fosgeno en una reacción en fase gas a partir de monóxido de carbono y cloro, que tiene lugar típicamente a través de catalizadores de carbón activado en un reactor de lecho fijo multitubo. En función de la temperatura de ebullición del medio de refrigeración en los reactores se diferencia entre una preparación de fosgeno en aparatos de combinación en frío o aparatos de combinación en caliente. Mediante la reacción de fenol con fosgeno en presencia de un catalizador adecuado se obtiene finalmente DPC. A este respecto, la preparación de DPC a través de la fosgenación directa de fenol ofrece, en comparación con los procedimientos de interfase convencionales (reacción de fenolato de sodio con fosgeno), la ventaja de que se evita la formación de grandes cantidades de productos de desecho de NaCl.

Tanto la síntesis de fosgeno como de DPC son reacciones muy exotérmicas con entalpías de reacción de  $-107$  y  $-54$  kJ/mol. En particular la exotermia de la síntesis de fosgeno en la fase gas requiere sistemas de refrigeración eficientes, pero no se pueden evitar los denominados puntos calientes en el reactor con temperaturas locales superiores a  $500$  °C (compárese con Mitchell y col., Catal. Sci. Technol., 2012). La aparición de temperaturas de más de  $300$  °C no solo conduce a una mayor sollicitación del material en el reactor, sino que influye de forma negativa en la reacción de equilibrio de la formación de fosgeno (la descomposición del fosgeno predomina a más de  $300$  °C) y, además, aumenta la velocidad de desactivación del catalizador, de tal manera que globalmente disminuyen el rendimiento espacio-tiempo y la eficiencia del procedimiento.

Bajo el punto de vista de menores volúmenes de retención para la mejora de la seguridad del procedimiento son de interés los reactores microestructurados. Así, el documento US 6.932.951 describe un reactor microestructurado para la hidrogenación de ciclohexeno hasta dar ciclohexano como aplicación ejemplar.

El documento CN 101757859 A describe un reactor de membrana de carbono y un procedimiento para el uso del mismo. El reactor de membrana de carbono se caracteriza porque una membrana de carbono sin defectos está unida a la carcasa del reactor y se forma un espacio hueco en el interior de la carcasa del reactor, formando el espacio hueco que se comunica con una abertura de alimentación y una abertura de descarga para equivalentes de la reacción un lado de alimentación y formando el espacio hueco que se comunica con una entrada y una salida para gas de lavado un lado de paso. La membrana de carbono sin defectos está cargada con catalizadores, como alternativa se disponen los catalizadores sobre la membrana de carbono sin defectos.

Un artículo de revisión del tema membranas de carbono es "A review on the latest development of carbon membranes for gas separation", A. F. Ismail, L. I. B. David/Journal of Membrane Science 193 (2001) 1-18. Otra publicación es "Porous, catalytically active ceramic membranes for gas-liquid reactions: a comparison between catalytic diffuser and forced through flow concept", M. Reif, R. Dittmeyer, Catalysis Today 82 (2003) 3-14.

Si se observa la evolución actual, se reconoce una necesidad de un procedimiento con una retención de fosgeno reducida. En el marco de la presente invención se facilita un procedimiento de este tipo. En particular, la invención se ha planteado el objetivo de facilitar un procedimiento de fosgenación en el que estén presentes cantidades lo más reducidas posibles de fosgeno libre en la instalación de reacción.

Este objetivo se resuelve de acuerdo con la invención mediante un procedimiento para la reacción de un primer compuesto con un segundo compuesto, presentando el primer compuesto un identificador de sustancias peligrosas de acuerdo con GHS de GHS06 y pudiendo obtenerse a partir de la reacción de al menos un primer compuesto

precursor fluido y un segundo compuesto precursor fluido y siendo apto el segundo compuesto para una reacción química con el primer compuesto, que comprende las etapas:

- 5 (I) facilitación de un reactor, que comprende un primer espacio de reacción y un segundo espacio de reacción, estando separados uno de otro el primer y el segundo espacio de reacción por una membrana de carbono porosa;
- (II) facilitación del primer y del segundo compuesto precursor en el primer espacio de reacción; así como, al mismo tiempo,
- (III) facilitación del segundo compuesto en el segundo espacio de reacción;

estando preparada la membrana de carbono porosa para

- 10 - catalizar la reacción del primer y del segundo compuesto precursor hasta dar el primer compuesto y  
- hacer que el primer compuesto formado pase al segundo espacio de reacción.

De acuerdo con la invención está previsto que el primer compuesto presente un identificador de sustancias peligrosas de acuerdo con GHS (Globally Harmonized System of Classification, Labelling and Packaging of Chemicals de las Naciones Unidas) de GHS06. Para esto, en la Unión Europea existe el mecanismo regulador del reglamento (CE) n.º 1272/2008, denominado también reglamento de CLP. La clasificación GHS06 indica sustancias tóxicas o muy tóxicas.

15

Con respecto al primer compuesto precursor fluido y el segundo compuesto precursor fluido están previstos de acuerdo con la invención gases y líquidos, inclusive soluciones de sólidos en un disolvente.

20 En particular, el primer compuesto puede ser fosgeno, el primer compuesto precursor puede ser monóxido de carbono, el segundo compuesto precursor puede ser cloro y el segundo compuesto puede ser un compuesto que contiene grupos hidroxilo, tiol, amino y/o formamida.

A causa de la importancia destacada de la reacción de fosgeno con un compuesto que contiene grupos hidroxilo, tiol, amino y/o formamida, la presente invención se explica en relación con este primer y segundo compuesto, sin quedar limitada a ello.

25 En el procedimiento de acuerdo con la invención aparece fosgeno solo como intermediario de vida comparativamente corta. La mezcla de gases de monóxido de carbono y cloro, que está presente en el primer espacio de reacción, reacciona al pasar a través de la membrana de carbono catalíticamente activa hasta dar fosgeno. El fosgeno formado *in situ* pasa a través de los poros de la membrana de carbono al segundo espacio de reacción, donde reacciona con el compuesto que contiene grupos hidroxilo, tiol, amino y/o formamida.

30 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se puede evitar que en la instalación de reacción estén presentes mayores cantidades de fosgeno. Otra ventaja es la evitación de puntos calientes locales en la síntesis de fosgeno, tal como son conocidos por instalaciones convencionales. Además, el compuesto que contiene grupos hidroxilo, tiol, amino y/o formamida sirve para la evacuación del calor de reacción. Un reducido espesor de la membrana respalda así mismo la evacuación del calor. Adicionalmente, se evita la formación de NaCl como producto secundario frente al procedimiento convencional de transferencia de fases. Globalmente aumenta, por la integración de dos reacciones en un procedimiento, el rendimiento espacio-tiempo del procedimiento a lo largo de un mayor periodo de tiempo y se reduce la carga térmica de la instalación.

35

De acuerdo con la etapa (I) del procedimiento de acuerdo con la invención se facilita un reactor. La forma constructiva del reactor en primer lugar no queda establecida con mayor detalle y puede ser, por ejemplo, un reactor tubular para el funcionamiento continuo o un reactor de caldera para un funcionamiento discontinuo. El reactor presenta dos espacios de reacción, que están separados uno de otro mediante una membrana de carbono porosa. Un espacio de reacción está previsto para la formación de fosgeno y un espacio de reacción, para la fosgenación. Mediante la selección de presiones adecuadas de líquido y gas en los dos espacios de reacción se puede evitar el paso de reactantes líquidos desde el segundo espacio de reacción al primer espacio de reacción.

40

45 La membrana de carbono porosa ("membrana de *carbon*") puede ser una membrana en voladizo o soportada mediante un sustrato permeable a gas. Se puede obtener mediante la pirólisis de compuestos precursores orgánicos o a partir de material de carbono preparado previamente, tal como carbón activado, grafeno o nanotubos de carbono (CNT). Siempre que la porosidad de la membrana sea adecuada para el paso de fosgeno, conservando una actividad catalítica para la síntesis de fosgeno se pueden emplear membranas de carbono del campo de la separación de gases técnica.

50

En este sentido, el término "poroso" en relación con las membranas de carbono significa que en la membrana existen poros unidos entre sí, que posibilitan al menos para las moléculas de fosgeno formadas un camino a través de la membrana.

55 Las etapas (II) y (III) del procedimiento de acuerdo con la invención se llevan a cabo de forma simultánea, para que el fosgeno formado *in situ* pueda seguir reaccionando en la medida de lo posible de forma rápida. Son ejemplos de

5 compuestos que contienen grupos hidroxilo, tiol, amino y/o formamida adecuados alcoholes aromáticos tales como fenol, alcoholes alifáticos, aminas aromáticas primarias, aminas aromáticas secundarias, aminas alifáticas primarias, aminas alifáticas secundarias, N,N-dimetilformamida y N-metilformanilida. En particular se prefieren alcoholes aromáticos y alifáticos y formamidas; los primeros debido a la aplicación de los productos de reacción en la preparación de policarbonato y las últimas debido a su empleo en formilaciones de Vilsmeier-Haack. Además se prefieren aminas primarias, ya que se pueden convertir mediante fosgenación en los correspondientes isocianatos que se usan en la preparación de poliuretano.

Globalmente, de este modo, la membrana se puede considerar también un reactor de poros.

10 Las superficies sensibles a corrosión en el reactor se pueden proteger por ejemplo mediante un revestimiento de acero inoxidable o SiO<sub>2</sub>.

Con respecto a las condiciones de reacción en el procedimiento de acuerdo con la invención, la temperatura de reacción para la síntesis de fosgeno se puede encontrar ventajosamente entre 80 y 300 °C y para la fosgenación (en particular de fenol), entre 150 y 300 °C. Es particularmente preferente una temperatura de reacción en el primer y en el segundo espacio de reacción de 190 a 210 °C.

15 La presión en el primer y en el segundo espacio de reacción puede ascender por ejemplo a de 1 a 29 bar. Se prefiere una presión de 24 a 26 bar. En particular, en el intervalo preferente se puede reducir el tiempo de permanencia de tal modo que ascienda a algunos minutos (a diferencia de una hora o más).

20 Además, en las reacciones de fosgenación es ventajoso que la membrana de carbono porosa además esté preparada para evitar el contacto de Cl<sub>2</sub> con las sustancias de partida y los productos en el segundo espacio de reacción. De este modo se puede evitar la formación de productos de cloración, tales como por ejemplo clorofenoles.

A continuación se explican otras formas de realización y aspectos de la presente invención. Se pueden combinar unos con otros de forma discrecional, siempre que no se desprenda inequívocamente lo contrario a partir del contexto.

25 En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la membrana de carbono porosa presenta un tamaño de poro nominal, determinado mediante porosimetría con mercurio (norma ISO 15901-1), de  $\geq 0,01$  a  $\leq 10$   $\mu\text{m}$ . El tamaño de poro nominal se entiende, tal como es habitual, como el máximo de la distribución de tamaño de poro. Son tamaños de poro nominales preferentes  $\geq 0,01$  a  $\leq 1,0$   $\mu\text{m}$ .

30 La membrana presenta preferentemente en cada caso de manera independiente entre sí las siguientes propiedades adicionales:

- espesor:  $\geq 0,01$  a  $\leq 10$  mm
- superficie específica (BET):  $\geq 100$  a  $\leq 2000$  m<sup>2</sup>/g
- porosidad:  $\geq 0,01$  a  $\leq 0,5$
- tortuosidad:  $\geq 1$  a  $\leq 15$
- 35 conductividad térmica:  $\geq 1$  a  $\leq 175$  W/m/K
- carga de membrana en el reactor:  $\geq 300$  a  $\leq 800$  kg/m<sup>3</sup>

40 En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la membrana de carbono porosa comprende además un catalizador para la reacción del primer compuesto (preferentemente de fosgeno) con el segundo compuesto (preferentemente el compuesto que contiene grupos hidroxilo, tiol, amino y/o formamida), que está dispuesto al menos en parte en el lado dirigido al segundo espacio de reacción de la membrana de carbono porosa. De forma apropiada se trata de un catalizador heterogéneo. En el caso de la fosgenación de alcoholes aromáticos, tales como fenol, se puede emplear, por ejemplo, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

45 En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención está presente en el segundo espacio de reacción además un catalizador homogéneo. El catalizador preferentemente para la reacción de fosgeno con el compuesto que contiene grupos hidroxilo, tiol, amino y/o formamida está disuelto por tanto en el medio de reacción que se encuentra en el segundo espacio de reacción. En el caso de la fosgenación de alcoholes aromáticos, tales como fenol, se puede emplear por ejemplo TiCl<sub>4</sub> o piridina.

50 En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención está presente en el primer espacio de reacción además una espuma de celdas abiertas. Básicamente son adecuados todos los materiales de espuma que son estables a las temperaturas que existen durante la síntesis de fosgeno y en particular hasta 300 °C. Preferentemente se trata de una espuma de metal o de cerámica. Aparte de un mejor entremezclado de los reactantes CO y Cl<sub>2</sub>, una espuma posee además la propiedad de que el primer espacio de reacción se puede apoyar mecánicamente por la misma. Esto es ventajoso en particular en reactores de varias capas.

55 En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el reactor comprende además un espacio hueco para el alojamiento de un fluido de transmisión de calor. De este modo se pueden implementar

cambiadores de calor, en particular cambiadores de calor de corriente cruzada. Como fluido de transmisión de calor se pueden emplear tanto líquidos, tales como agua o aceite, como gases, tales como aire.

5 En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el reactor comprende además un tramo de permanencia hasta la compleción de la reacción del primer compuesto (preferentemente de fosgeno) con el segundo compuesto (preferentemente con un compuesto que contiene grupos hidroxilo, tiol, amino y/o formamida). Precisamente en reacciones de varios pasos, en las que se desarrolla por ejemplo la reacción de fenol con fosgeno hasta dar el cloroformiato formado de forma intermedia de forma rápida, pero más lentamente la reacción adicional del cloroformiato con fenol hasta dar DPC, mediante un tramo de permanencia en el segundo espacio de reacción en dirección del flujo después de la síntesis de fosgeno (de tal manera que no pase fosgeno adicional al segundo espacio de reacción) se puede aumentar el rendimiento de la reacción.

10 En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el compuesto que contiene grupos hidroxilo, tiol, amino y/o formamida es fenol, dimetilformamida o N-metilformanilida.

15 En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el reactor comprende una multitud de primeros espacios de reacción, segundos espacios de reacción y membranas de carbono porosas, estando separado uno de otro en cada caso un primer y un segundo espacio de reacción por una membrana de carbono porosa. Así se pueden obtener reactores de membrana planos, de varias capas y modulares.

20 En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el reactor está estructurado de forma cilíndrica con primer espacio de reacción y segundo espacio de reacción dispuestos de forma concéntrica desde el interior hasta el exterior, estando separados uno de otro el primer y el segundo espacio de reacción por la membrana de carbono porosa. Entonces, en principio el reactor se comporta como un reactor de columna de burbujas. Preferentemente, varios de estos reactores están agrupados hasta dar un reactor de haz de tubos.

El único reactor cilíndrico puede presentar las siguientes propiedades independientemente entre sí:

25 diámetro del segundo espacio de reacción:  $\geq 3$  a  $\leq 10$  cm  
 longitud del segundo espacio de reacción:  $\geq 3$  a  $\leq 20$  m  
 tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en el segundo espacio de reacción:  $\geq 1$  a  $\leq 60$  minutos  
 exceso molar de fenol:  $\geq 4$  a  $\leq 6$

30 En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el primer espacio de reacción y/o el segundo espacio de reacción presentan un área de sección transversal en ángulo recto con respecto a la dirección del flujo del fluido que fluye a su través de  $\geq 8 \cdot 10^{-5}$  a  $\leq 8 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>. Preferentemente, el área de sección transversal asciende a de  $\geq 1 \cdot 10^{-4}$  a  $\leq 7 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup> y más preferentemente a  $\geq 2 \cdot 10^{-4}$  a  $\leq 6 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>.

En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el reactor comprende una multitud de primeros espacios de reacción, que están rodeados por un segundo espacio de reacción común.

Aparte de la forma constructiva plana, se prefiere una forma de la membrana de carbono en la que está configurada como un cilindro hueco cerrado por un extremo.

35 La invención se refiere además a un reactor para la reacción de fosgeno con compuestos que contienen grupos hidroxilo, tiol, amino y/o formamida, que comprende:

- un primer espacio de reacción y un segundo espacio de reacción, estando separados uno de otro el primer y el segundo espacio de reacción por una membrana de carbono porosa; y
- 40 - un catalizador para la reacción de fosgeno con el compuesto que contiene grupos hidroxilo, tiol, amino y/o formamida, que está dispuesto al menos en parte en el lado dirigido al segundo espacio de reacción de la membrana de carbono porosa.

De forma apropiada se trata de un catalizador heterogéneo. En el caso de la fosgenación de alcoholes aromáticos tales como fenol se puede emplear por ejemplo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

45 En una forma de realización del reactor de acuerdo con la invención, en el primer espacio de reacción existe además una espuma de celdas abiertas. Básicamente son adecuados todos los materiales de espuma que son estables a las temperaturas que existen durante la síntesis de fenol y en particular hasta a 300 °C. Preferentemente se trata de una espuma de metal o de cerámica. Aparte de un mejor entremezclado de los reactantes CO y Cl<sub>2</sub>, la espuma tiene la propiedad adicional de que se puede apoyar mecánicamente el primer espacio de reacción. Esto es ventajoso en particular en caso de reactores de varias capas.

50 En otra forma de realización del reactor de acuerdo con la invención, el primer espacio de reacción y/o el segundo espacio de reacción presentando un área de sección transversal en ángulo recto con respecto a la dirección del flujo del fluido que fluye a su través de  $\geq 8 \cdot 10^{-5}$  a  $\leq 8 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>.

En otra forma de realización del reactor de acuerdo con la invención, la membrana de carbono porosa presenta un

tamaño de poro nominal, determinando mediante porosimetría con mercurio (norma ISO 15901-1), de  $\geq 0,01$  a  $\leq 10$   $\mu\text{m}$ . El tamaño de poro nominal se entiende, tal como es habitual, como el máximo de la distribución del tamaño de poro. Son tamaños de poro nominales preferentes  $\geq 0,1$  a  $\leq 1$   $\mu\text{m}$ .

5 La membrana presenta preferentemente en cada caso de forma independiente entre sí las siguientes propiedades adicionales:

espesor:  $\geq 1$  a  $\leq 10$  mm  
 superficie específica (BET):  $\geq 100$  a  $\leq 2000$   $\text{m}^2/\text{g}$   
 porosidad:  $\geq 0,1$  a  $\leq 0,5$   
 tortuosidad:  $\geq 1$  a  $\leq 15$

10 conductividad térmica:  $\geq 1$  a  $\leq 175$   $\text{W}/\text{m}/\text{K}$   
 carga de membrana en el reactor:  $\geq 300$  a  $\leq 800$   $\text{kg}/\text{m}^3$

15 En otra forma de realización del reactor de acuerdo con la invención, el reactor comprende además un espacio hueco para el alojamiento de un fluido de transmisión de calor. Así se pueden realizar cambiadores de calor, en particular cambiadores de calor de corriente cruzada. Como fluido de transmisión de calor se pueden emplear tanto líquidos, tales como agua o aceite, como gases, tales como aire.

20 En otra forma de realización del reactor de acuerdo con la invención, el reactor comprende además un tramo de permanencia para la compleción de la reacción de fosgeno con el compuesto que contiene grupos hidroxilo, tiol, amino y/o formamida. Precisamente en el caso de reacciones de varios pasos, en las que por ejemplo la reacción de fenol con fosgeno hasta dar cloroformiato se desarrolla de forma rápida, pero más lentamente la reacción del cloroformiato con fenol hasta dar DPC, mediante un tramo de permanencia en el segundo espacio de reacción en dirección del flujo después de la síntesis de fosgeno (de tal manera que no pasa fosgeno adicional al segundo espacio de reacción) se puede realizar la destrucción de fosgeno.

25 En otra forma de realización del reactor de acuerdo con la invención, el reactor comprende una multitud de primeros espacios de reacción, segundos espacios de reacción y membranas de carbono porosas, estando separados uno de otro en cada caso un primer y un segundo espacio de reacción por una membrana de carbono porosa. Así se pueden obtener reactores de membrana planos, de varias capas y modulares.

30 En otra forma de realización del reactor de acuerdo con la invención, el reactor está estructurado de forma cilíndrica con el primer espacio de reacción y segundo espacio de reacción dispuestos de forma concéntrica desde el interior hasta el exterior, estando separados uno de otro el primer y el segundo espacio de reacción por la membrana de carbono porosa. Entonces, el reactor en principio se comporta como un reactor de columna de burbujas. Preferentemente, varios de estos reactores están agrupados hasta dar un reactor de haz de tubos.

El reactor cilíndrico individual puede presentar las siguientes propiedades independientemente entre sí:

diámetro del segundo espacio de reacción:  $\geq 3$  a  $\leq 10$  cm  
 longitud del segundo espacio de reacción:  $\geq 3$  a  $\leq 20$  m

35 En otra forma de realización del reactor de acuerdo con la invención, el primer espacio de reacción y/o el segundo espacio de reacción presentan un área de sección transversal en ángulo recto con respecto a la dirección del flujo del fluido que fluye a su través de  $\geq 8 \cdot 10^{-5}$  a  $\leq 8 \cdot 10^{-4}$   $\text{m}^2$ .

En otra forma de realización del reactor de acuerdo con la invención, el reactor comprende una multitud de primeros espacios de reacción, que están rodeados por un segundo espacio de reacción común.

40 La presente invención se explica con más detalle mediante las siguientes figuras, sin embargo sin quedar limitada a las mismas. Muestran:

La figura 1, un corte transversal a través de un reactor para el procedimiento de acuerdo con la invención  
 La figura 2, un corte transversal a través de otro reactor para el procedimiento de acuerdo con la invención  
 La figura 3, un corte transversal a través de otro reactor para el procedimiento de acuerdo con la invención  
 45 La figura 4, un corte transversal a través de otro reactor para el procedimiento de acuerdo con la invención  
 La figura 5, un corte transversal a través de otro reactor para el procedimiento de acuerdo con la invención  
 La figura 6, un corte transversal a través de otro reactor para el procedimiento de acuerdo con la invención  
 La figura 7, resultados de simulación para un procedimiento de acuerdo con la invención  
 La figura 8, un corte transversal a través de otro reactor para el procedimiento de acuerdo con la invención

50 La figura 1 muestra un corte transversal esquemático a través de un reactor, tal como se puede emplear en el procedimiento de acuerdo con la invención. Dos membranas de carbono 100, 110 porosas separan en cada caso un primer espacio de reacción 300, 310 de segundos espacios de reacción 200, 210. Dispuesto de forma centrada se encuentra otro espacio hueco 400, a través del cual puede fluir un fluido de transmisión de calor, de tal manera que el espacio hueco 400 puede asumir la función de un cambiador de calor. Los primeros espacios de reacción 300, 310 incluyen una espuma de poros abiertos que, aparte de una función de apoyo, provoca también un mejor

55

entremezclado de gas. Esta puede ser por ejemplo una espuma de metal de poros abiertos. Se introducen monóxido de carbono y cloro en los primeros espacios de reacción 300, 310 y reaccionan con catálisis de las membranas 100, 110 hasta dar fosgeno. Este fosgeno pasa a través de los poros de las membranas 100, 110 a los segundos espacios de reacción 200, 210. En los segundos espacios de reacción 200, 210 está presente un compuesto que contiene grupos hidroxilo, tiol, amino y/o formamida tal como fenol, que reacciona con el fosgeno. Se puede emplear un catalizador para respaldar esta reacción. Este puede estar presente como catalizador homogéneo en los segundos espacios de reacción 200, 210. Como alternativa o adicionalmente puede estar presente un catalizador heterogéneo en el lado dirigido a los segundos espacios de reacción 200, 210 de las membranas 100, 110.

La figura 2 muestra un corte transversal esquemático a través de otro reactor, tal como se puede emplear en el procedimiento de acuerdo con la invención. El reactor representado en este caso se diferencia del reactor de acuerdo con la figura 1 por la disposición central del primer espacio de reacción 320, que está delimitado hacia arriba y abajo por membranas de carbono 120, 130 porosas con respecto a los segundos espacios de reacción 220, 230. Limitando con los segundos espacios de reacción 220, 230 están dispuestos espacios huecos 410, 420 para el alojamiento de un fluido de transmisión de calor. El reactor mostrado en la figura 2 es ventajoso cuando se tiene que evacuar más calor de reacción con respecto al reactor de la figura 1.

La figura 3 muestra un corte transversal esquemático a través de otro reactor, tal como se puede emplear en el procedimiento de acuerdo con la invención. El reactor está realizado de forma concéntrica, de tal manera que se puede realizar un reactor tubular o reactor de haz de tubos. La vista mostrada en este caso es un corte transversal en ángulo recto con respecto al eje principal del reactor. En el interior se encuentra el primer espacio de reacción 330 con una espuma de poros abiertos, tal como ya se ha descrito anteriormente. La membrana de carbono 140 porosa separa el primer espacio de reacción 330 del segundo espacio de reacción 240. El espacio hueco 430 sirve de nuevo para el alojamiento de un fluido de transmisión de calor.

La figura 4 muestra un corte transversal esquemático a través de otro reactor, tal como se puede emplear en el procedimiento de acuerdo con la invención. El reactor es como se ha descrito en la figura 1. Aquí se va a explicar a modo de ejemplo la síntesis de DPC. Se introducen gas de CO y Cl<sub>2</sub> en los primeros espacios de reacción 300, 310 y forman fosgeno con su paso a través de la membrana de carbono 100, 110 catalíticamente activa. Después de la entrada en los segundos espacios de reacción 200, 210, el fosgeno formado en la membrana 100, 110 reacciona con fenol (PhOH) a través del paso intermedio de cloroformiato hasta dar carbonato de difenilo (DPC). Las corrientes de sustancias de fenol así como CO y Cl<sub>2</sub> tienen un recorrido ortogonal entre sí. De forma apropiada, a través del espacio hueco 400 fluye un fluido de transmisión de calor así mismo de forma ortogonal con respecto a la dirección del flujo del fenol así como de forma opuesta a la corriente de CO y Cl<sub>2</sub>. Entonces se puede realizar un cambiador de calor de corriente cruzada.

La figura 5 muestra un corte transversal esquemático a través de otro reactor, tal como se puede emplear en el procedimiento de acuerdo con la invención. Se trata de un reactor tubular que así mismo puede ser parte de un reactor de haz de tubos. Se introducen gas de CO y Cl<sub>2</sub> en el primer espacio de reacción 340 y reaccionan, con su paso a través de la membrana de carbono 140 porosa catalíticamente activa, hasta dar fosgeno. Con la entrada del fosgeno en el segundo espacio de reacción 250 reacciona por ejemplo con fenol hasta dar carbonato de difenilo, con formación intermedia del paso intermedio cloroformiato. El producto de reacción abandona el reactor tubular por el extremo superior. En el caso de los reactores tubulares o de haz de tubos, mediante un medio de transmisión de calor de flujo libre se puede refrigerar directamente desde el exterior, de tal manera que se puede prescindir de un espacio hueco independiente, tal como en los reactores que se han expuesto anteriormente.

En la disposición mostrada en la figura 6, la diferencia con respecto al reactor de acuerdo con la figura 5 es que en el segundo espacio de reacción 250 visto en la dirección del flujo del fenol detrás de la membrana de carbono 150 porosa existe un tramo de permanencia 500 en el que puede seguir progresando la reacción que se desarrolla en el segundo espacio de reacción 250. Así, en caso necesario se puede seguir aumentando la conversión global de la reacción.

La figura 7 muestra resultados de simulación para un procedimiento de acuerdo con la invención. Se modeló la síntesis de DPC mediante fosgenación de fenol a base de informaciones cinéticas conocidas. Se introdujeron cinéticas para catálisis homogéneas y heterogéneas de resultados internos en el modelo. Las propiedades de sustancias físicas se obtuvieron del paquete de software Aspen Properties® y se compararon, cuando fue posible, con el banco de datos Detherm experimental. Las especificaciones aplicadas fueron: 99,9 % de conversión de Cl<sub>2</sub> en la síntesis de fosgeno, 100 % de conversión del fosgeno en la fosgenación de fenol (nada de fosgeno en la salida del reactor), 300 °C de temperatura máxima en la membrana. Como presión se usaron 25 bar para disolver de forma eficaz el fosgeno en el fenol líquido y reducir por tanto significativamente su vida útil. La relación molar necesaria de fenol a fosgeno para una conversión de fosgeno del 100 % y para la refrigeración del reactor fue > 4:1. El reactor usado para el modelado se corresponde con la estructura mostrada en la figura 6 y, por tanto, poseía un tramo de permanencia 500. En la figura 7 están registradas la conversión de fenol X(PhOH) y la temperatura en la membrana de carbono porosa T con respecto a la longitud del reactor tubular. El reactor tenía una longitud total de 4,5 metros. La subsección a partir de 3 metros se corresponde con el tramo de permanencia para la conversión completa de fosgeno; la síntesis de fosgeno en sí se realiza en los primeros 3 metros del reactor. La temperatura inicial del fenol ascendía a 140 °C.

Se puede realizar una producción anual de DPC de aproximadamente 20000 toneladas de acuerdo con el anterior cálculo de modelo en un reactor de haz de tubos con aproximadamente 400 reactores de acuerdo con la figura 6.

5 La figura 8 muestra un corte transversal esquemático a través de otro reactor para el procedimiento de acuerdo con la invención. Tal como se puede observar, existe una multitud de primeros espacios de reacción 350 abiertos por un lado, que están separados por membranas 150 de un segundo espacio de reacción 260 común. Por el extremo inferior del reactor se introducen CO y gas de cloro. La mezcla de gases llega a los primeros espacios de reacción y reacciona con catálisis de las membranas hasta dar fosgeno, que atraviesa las membranas. Esto está representado esquemáticamente mediante flechas y las pequeñas burbujas de gas 600. Por el extremo inferior del segundo espacio de reacción se introduce fenol. El mismo está presente en fase líquida, por ejemplo fundido o en solución. 10 La superficie de la fase líquida en el segundo espacio de reacción se representa por la línea 700 discontinua. Por consiguiente, por encima de la fase líquida se encuentra una fase gas. En el segundo espacio de reacción, el fenol introducido reacciona con el fosgeno que ha atravesado las membranas hasta dar DPC. La mezcla de productos de DPC y fenol que no ha reaccionado ("PhOH(exc.)") se extrae por el extremo superior del segundo espacio de reacción. Por el extremo superior del reactor se extrae como producto gaseoso HCl así como CO que no ha reaccionado ("CO(exc.)"). 15

Se puede realizar una producción anual de DPC de aproximadamente 20000 toneladas de acuerdo con el cálculo de modelo que se ha mencionado anteriormente en un reactor con aproximadamente 400 primeros espacios de reacción de acuerdo con la figura 8.



## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la reacción de un primer compuesto con un segundo compuesto, presentando el primer compuesto un identificador de sustancias peligrosas de acuerdo con GHS de GHS06 y pudiendo obtenerse a partir de la reacción de al menos un primer compuesto precursor fluido y un segundo compuesto precursor fluido y siendo apto el segundo compuesto para una reacción química con el primer compuesto, que comprende las etapas:
- (I) facilitación de un reactor, que comprende un primer espacio de reacción (300, 310, 320, 330, 340, 350) y un segundo espacio de reacción (200, 210, 220, 230, 240, 250, 260), estando separados uno de otro el primer y el segundo espacio de reacción por una membrana de carbono (100, 110, 120, 130, 140, 150) porosa;
- (II) facilitación del primer y del segundo compuesto precursor en el primer espacio de reacción; así como, al mismo tiempo,
- (III) facilitación del segundo compuesto en el segundo espacio de reacción;
- estando preparada la membrana de carbono porosa para:
- catalizar la reacción del primer y del segundo compuesto precursor hasta dar el primer compuesto y
  - hacer que el primer compuesto formado pase al segundo espacio de reacción.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, siendo el primer compuesto fosgeno, siendo el primer compuesto precursor monóxido de carbono, siendo el segundo compuesto precursor cloro y siendo el segundo compuesto un compuesto que contiene grupos hidroxilo, tiol, amino y/o formamida.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, presentando la membrana de carbono (100, 110, 120, 130, 140, 150) porosa un tamaño de poro nominal, determinado mediante porosimetría con mercurio (norma ISO 15901-1), de  $\geq 0,01$  a  $\leq 10$   $\mu\text{m}$ .
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, comprendiendo la membrana de carbono (100, 110, 120, 130, 140, 150) porosa además un catalizador para la reacción del primer compuesto con el segundo compuesto, que está dispuesto al menos en parte en el lado dirigido al segundo espacio de reacción (200, 210, 220, 230, 240, 250, 260) de la membrana de carbono porosa.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, estando presente en el segundo espacio de reacción (200, 210, 220, 230, 240, 250, 260) además un catalizador homogéneo.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, estando presente en el primer espacio de reacción (300, 310, 320, 330, 340, 350) además una espuma de celdas abiertas.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, comprendiendo el reactor además un espacio hueco (400, 410, 420, 430) para el alojamiento de un fluido de transmisión de calor.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo el reactor además un tramo de permanencia (500) para la compleción de la reacción del primer compuesto con el segundo compuesto.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo el reactor una multitud de primeros espacios de reacción (300, 310, 320, 330, 340, 350), segundos espacios de reacción (200, 210, 220, 230, 240, 250, 260) y membranas de carbono (100, 110, 120, 130, 140, 150) porosas, estando separados uno de otro en cada caso un primer y un segundo espacio de reacción por una membrana de carbono porosa.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, estando estructurado el reactor de forma cilíndrica con el primer espacio de reacción (300, 310, 320, 330, 340, 350) y el segundo espacio de reacción (200, 210, 220, 230, 240, 250, 260) dispuestos de forma concéntrica desde el interior hasta el exterior, estando separados uno de otro el primer y el segundo espacio de reacción por la membrana de carbono (100, 110, 120, 130, 140, 150) porosa.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, presentando el primer espacio de reacción (300, 310, 320, 330, 340, 350) y/o el segundo espacio de reacción (200, 210, 220, 230, 240, 250, 260) un área de sección transversal en ángulo recto con respecto a la dirección del flujo del fluido que fluye a su través de  $\geq 8 \cdot 10^{-5}$  a  $\leq 8 \cdot 10^{-4}$   $\text{m}^2$ .
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 u 11, comprendiendo el reactor una multitud de primeros espacios de reacción (300, 310, 320, 330, 340, 350) que están rodeados por un segundo espacio de reacción (200, 210, 220, 230, 240, 250, 260) común.
13. Reactor para la reacción del fosgeno con compuestos que contienen grupos hidroxilo, tiol, amino y/o formamida que comprende:
- un primer espacio de reacción (300, 310, 320, 330, 340, 350) y un segundo espacio de reacción (200, 210, 220, 230, 240, 250, 260), estando separados uno de otro el primer y el segundo espacio de reacción por una

membrana de carbono (100, 110, 120, 130, 140, 150) porosa; y

- un catalizador para la reacción de fosgeno con el compuesto que contiene grupos hidroxilo, tiol, amino y/o formamida, que está dispuesto al menos en parte en el lado dirigido al segundo espacio de reacción de la membrana de carbono porosa.

5 14. Reactor de acuerdo con la reivindicación 13, estando presente además en el primer espacio de reacción (300, 310, 320, 330, 340, 350) una espuma de celdas abiertas.

15. Reactor de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, comprendiendo el reactor una multitud de primeros espacios de reacción (300, 310, 320, 330, 340, 350), que están rodeados por un segundo espacio de reacción (200, 210, 220, 230, 240, 250, 260) común.

10

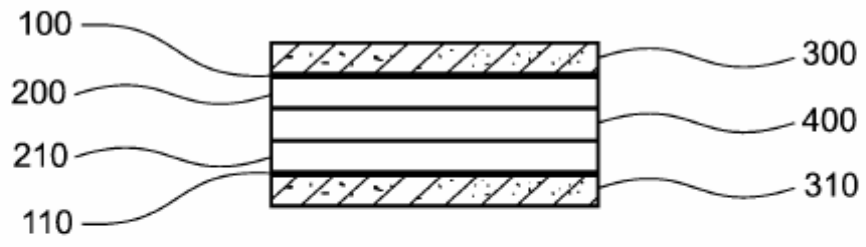


FIG. 1

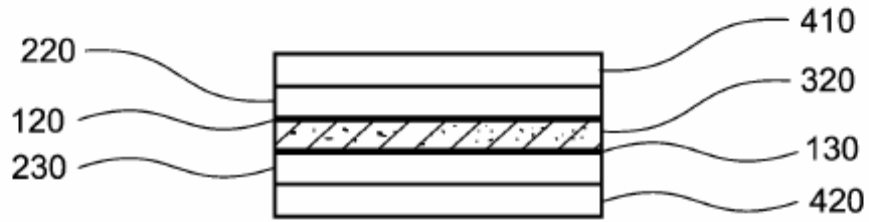


FIG. 2

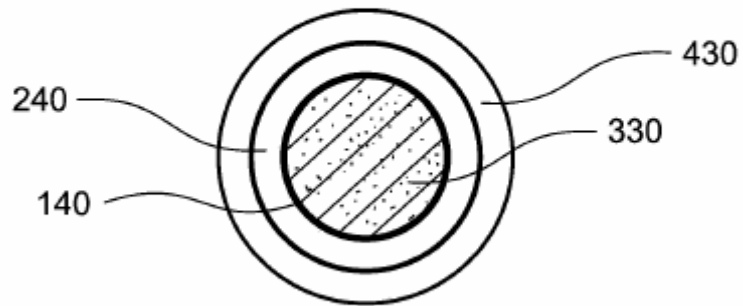


FIG. 3

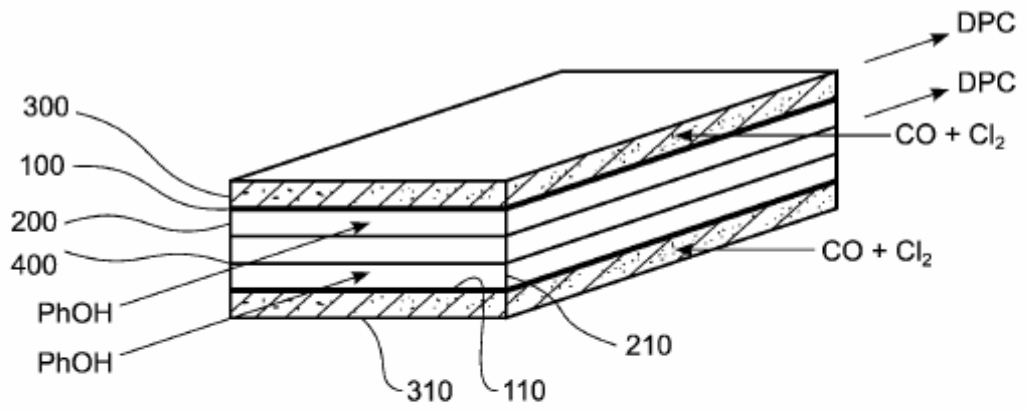


FIG. 4

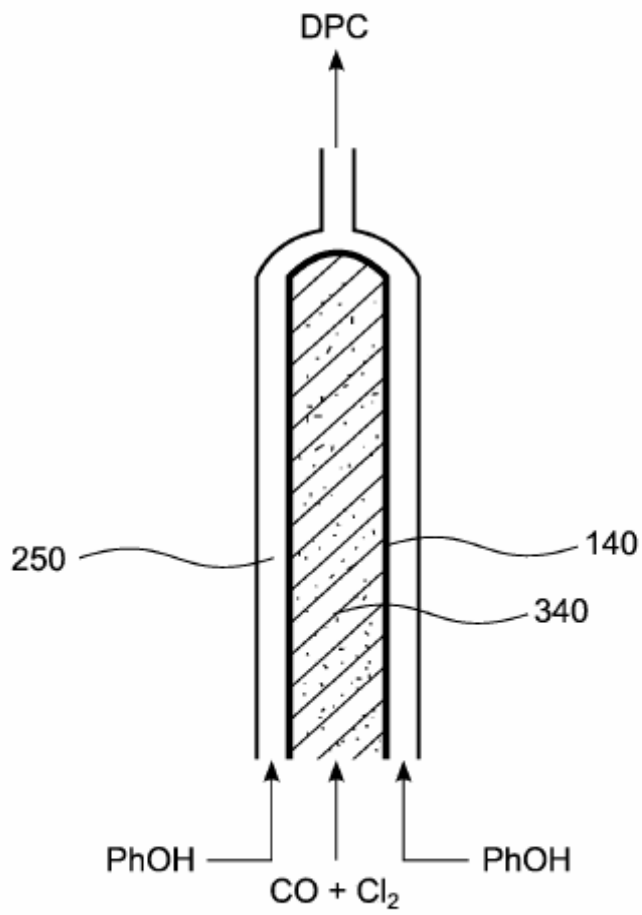


FIG. 5

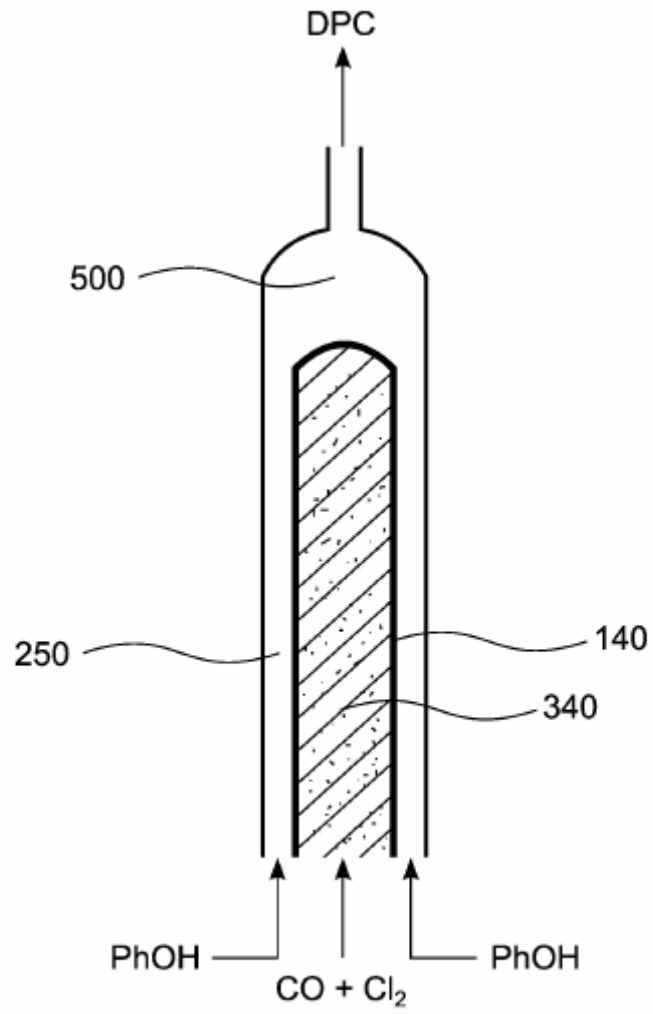


FIG. 6

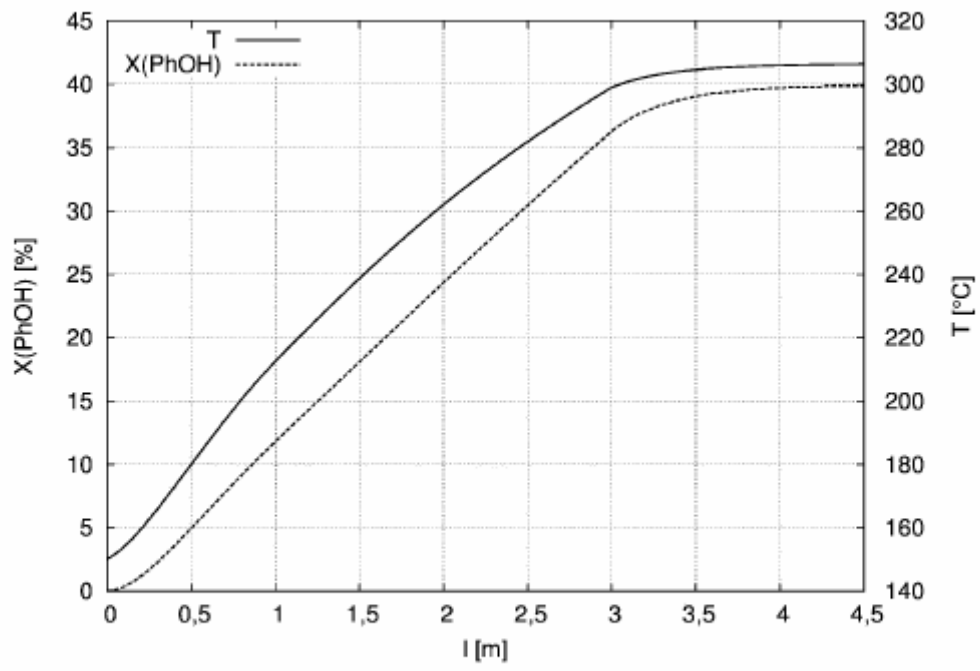


FIG. 7

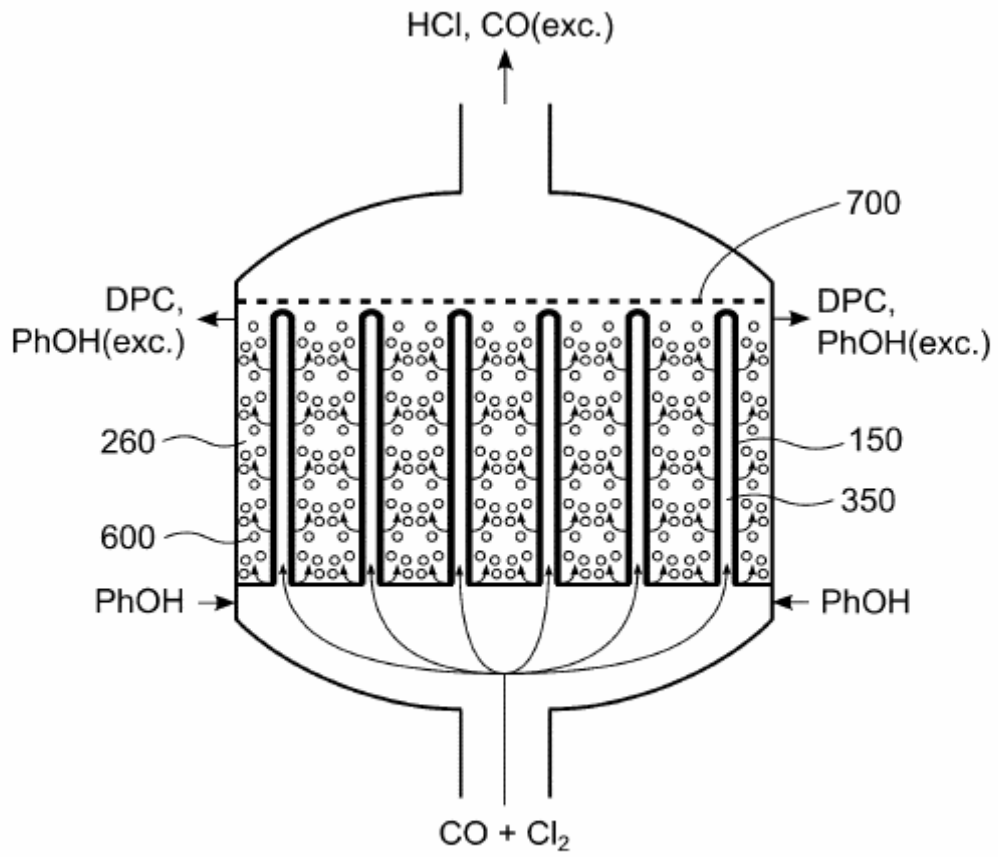


FIG. 8