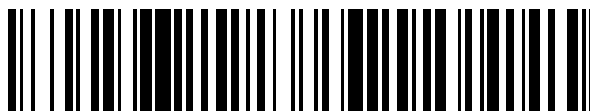


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 346**

51 Int. Cl.:

B01D 53/22 (2006.01)
C07C 263/10 (2006.01)
B01D 61/24 (2006.01)
B01D 71/26 (2006.01)
B01D 71/34 (2006.01)
B01D 71/36 (2006.01)
B01D 71/70 (2006.01)
C01B 32/80 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2015** **PCT/EP2015/052679**
87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015** **WO15121211**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2015** **E 15704289 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019** **EP 3104958**

54 Título: **Un proceso para extraer fosgeno**

30 Prioridad:

12.02.2014 EP 14154766

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MOUAZER, RABAH;
ZEEUW, AREND-JAN y
CARR, ROBERT HENRY

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 761 346 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

Un proceso para extraer fosgeno

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso para extraer un compuesto de fosgeno de una corriente de gas.

Además, la presente invención se refiere a un proceso para la conversión de una amina en el componente isocianato correspondiente por fosgenación de la amina, en el que se elimina una corriente de gas efluente que comprende un compuesto de fosgeno y el compuesto de fosgeno se extrae de la corriente de gas efluente.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En los procesos donde las aminas se convierten en isocianatos usando fosgeno, como es bien sabido en la técnica, una desventaja es que en el proceso de fosgenación se usa típicamente un exceso de fosgeno, o que la fosgenación típicamente no consume todo el fosgeno en la mezcla de reacción. Por tanto, típicamente la mezcla de reacción, ya sea gaseosa o líquida y posiblemente conteniendo sólidos, por ejemplo, todos los componentes presentes en un disolvente, comprende fosgeno. En el proceso de conversión de un grupo amina en un grupo isocianato, también se obtiene cloruro de hidrógeno y se encuentra en la mezcla de reacción.

A menudo, el cloruro de hidrógeno se separa de la reacción y se puede usar en otros procesos o como alimentación para un proceso de reciclaje de cloro, siempre que el cloruro de hidrógeno se purifique para satisfacer las necesidades de su uso posterior.

A menudo también existe la necesidad de eliminar el fosgeno de la mezcla de reacción de modo que el fosgeno pueda reutilizarse.

Un proceso para separar fosgeno de dicha corriente de fluido se conoce, por ejemplo, del documento EP 2559658 A1.

OBJETIVO DE LA INVENCION

Es un objeto de la presente invención, entre otros, separar el fosgeno de una corriente de gas que comprende fosgeno de modo que el fosgeno pueda reutilizarse. Es un objeto adicional de la presente invención separar el fosgeno de una corriente de gas que comprende fosgeno y cloruro de hidrógeno (HCl), de modo que el fosgeno y/o el cloruro de hidrógeno restante puedan reutilizarse.

Es un objeto adicional de la presente invención separar el fosgeno de mezclas de gases que comprenden fosgeno y otros gases tales como monóxido de carbono [CO], dióxido de carbono [CO₂], nitrógeno [N₂], cloruro de hidrógeno [HCl] y/o cloro [Cl₂].

Es un objeto adicional de la presente invención desarrollar un proceso que pueda soportar productos químicos agresivos y que sea confiable para su uso en un proceso de operación a escala industrial completamente continuo.

Otro objeto más es separar el fosgeno de una corriente de gas en un proceso de operación continua tal como procesos para la conversión de una amina en el componente de isocianato correspondiente por fosgenación de la amina.

Es un objetivo adicional reducir el tamaño o incluso evitar la necesidad de usar torres de absorción, columnas de desorción, torres de destilación y similares en un proceso de operación completamente continuo para elaborar isocianatos, donde el fosgeno se separa de una corriente de gas que comprende fosgeno y otros gases tales como cloruro de hidrógeno, tal como se describe en los documentos WO2004056758 y WO2013026592.

SUMARIO DE LA INVENCION

Los objetos anteriores, entre otros, se logran, al menos parcialmente, si no completamente, mediante un proceso de acuerdo con la reivindicación 1.

Los objetos anteriores, entre otros, se logran al menos parcialmente, si no completamente, mediante un proceso para extraer un compuesto de fosgeno de una corriente de gas inicial, que comprende: proporcionar una unidad de extracción de membrana que comprende al menos una celda de extracción que comprende al menos un módulo contactor de membrana que comprende una membrana que tiene al menos dos lados, un lado de gas y un lado de líquido; dejar fluir una corriente de gas inicial que comprende un compuesto de fosgeno en el lado de gas del módulo contactor de membrana; y dejar fluir una corriente líquida extractante, adecuada para disolver un compuesto de fosgeno, en el lado de líquido del módulo contactor de membrana de modo que la corriente líquida extractante absorba el compuesto de fosgeno de la corriente gaseosa y proporcione una segunda corriente líquida extractante

enriquecida con el compuesto de fosgeno. Sorprendentemente, se ha encontrado que el fosgeno en una corriente de gas puede entrar en una corriente líquida que comprende un extractante y se mezcla y/o disuelve en el extractante, usando un módulo contactor de membrana que comprende una membrana adecuada que no proporciona una separación selectiva entre los gases al dejar pasar selectivamente un solo compuesto específico.

Sorprendentemente, se ha encontrado que hay membranas que son adecuadas para permitir la extracción del compuesto de fosgeno de un gas. Además, se ha descubierto que cuando la corriente de gas inicial comprende además otros gases, tales como el cloruro de hidrógeno, la membrana es adecuada para dejar pasar el compuesto de fosgeno que se extraerá en el líquido extractante y se disolverá en el líquido extractante mientras que los otros gases, tales como el HCl, permanecen sustancialmente en la corriente de gas dando como resultado un extractante enriquecido con fosgeno y una segunda corriente de gas empobrecida en fosgeno.

Las reivindicaciones independientes y dependientes establecen rasgos particulares y preferidos de la invención. Los rasgos de las reivindicaciones dependientes pueden combinarse con los rasgos de las reivindicaciones independientes u otras dependientes según corresponda.

Las características, rasgos y ventajas anteriores y otras de la presente invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, tomada junto con los dibujos adjuntos, que ilustran, a modo de ejemplo, los principios de la invención. Esta descripción se proporciona solo a modo de ejemplo, sin limitar el alcance de la invención. Las cifras de referencia citadas a continuación aluden a los dibujos adjuntos.

DEFINICIONES Y TÉRMINOS

En el contexto de la presente invención, los siguientes términos tienen el siguiente significado:

1) Excepto donde se afirme explícitamente de manera diferente, cuando se hace referencia a **% p o % en p o % en peso o "porcentaje en peso"** de un componente, esto alude al peso de este componente sobre el peso total del fluido o producto en el que se encuentra el componente presente en ese momento, la relación se expresa como porcentaje.

2) A menos que se indique lo contrario, el término **"bara"** es una referencia a la presión absoluta expresada en la unidad "bar", en la que 1 bar equivale a 100 kPa y 0,987 atm.

3) Un **módulo contactor de membrana** es un dispositivo que comprende una membrana que permite que una fase gaseosa en un lado de gas y una fase líquida en un lado de líquido entren en contacto entre sí con el fin de transferir masa entre las fases sin dispersar una fase en la otra. El módulo contactor de membrana comprende una membrana que es microporosa y permite que posteriormente ningún líquido pase a través del poro al lado de gas de la membrana. La membrana actúa como una barrera entre la fase gaseosa y la fase líquida y les permite interactuar en los poros de la membrana.

4) De acuerdo con esta invención, cloruro de hidrógeno, es decir, HCl, alude al compuesto como tal. No alude al ácido clorhídrico, que es el compuesto que entra en contacto con el agua y se ioniza.

5) De acuerdo con esta invención, un "compuesto de fosgeno" es un compuesto que es adecuado para proporcionar una reacción de fosgenación y se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en fosgeno (es decir, dicloruro de carbonilo o COCl_2), bromoclorofosgeno (es decir, cloruro de bromuro de carbonilo o COBrCl) y dibromofosgeno (es decir, dibromuro de carbonilo o COBr_2) o mezclas de los mismos.

6) De acuerdo con esta invención, no existe la intención de que la palabra "se disuelve" corresponda inequívocamente al estado físico real de las moléculas del compuesto de fosgeno en el líquido extractante. Como se usa en la presente invención, "disolver" el compuesto de fosgeno en el extractante implica que el compuesto de fosgeno se disuelve y/o se mezcla con el líquido extractante.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Un primer aspecto de la presente invención está relacionado con un proceso para extraer un compuesto de fosgeno de una corriente de gas inicial, que comprende:

- proporcionar una unidad de extracción de membrana que comprende al menos una celda de extracción que comprende al menos un módulo contactor de membrana que tiene una membrana con al menos dos lados, un lado de gas y un lado de líquido;

- dejar fluir la corriente de gas inicial que comprende el compuesto de fosgeno en el lado de gas de la membrana;

y

- dejar fluir una corriente líquida extractante, adecuada para disolver el compuesto de fosgeno, en el lado líquido de la membrana de modo que la corriente líquida extractante absorba el compuesto de fosgeno de la corriente gaseosa y proporcione una segunda corriente líquida extractante enriquecida con el compuesto de fosgeno, en la que dicha membrana no proporciona una separación selectiva entre los gases al dejar pasar selectivamente solo un compuesto específico.

La unidad de extracción de membrana está provista de al menos dos entradas y al menos dos salidas. La unidad de extracción de membrana comprende al menos una celda de extracción que comprende al menos una unidad de módulo contactor de membrana. Cada unidad de extracción de membrana tiene al menos una entrada para alimentar el flujo de gas inicial que comprende un compuesto de fosgeno y al menos una entrada para alimentar el extractante y al menos una salida para una segunda corriente de gas y al menos una salida para la segunda corriente de líquido extractante que está enriquecida con el compuesto de fosgeno.

El módulo contactor de membrana y la membrana de este módulo tienen al menos dos lados, un lado de gas y un lado de líquido y divide la celda de extracción en al menos dos partes, una parte de gas y una parte de líquido. La corriente de gas inicial que comprende un compuesto de fosgeno se alimenta a la parte de gas de la celda de extracción y una corriente de líquido que comprende el extractante se alimenta a la parte de líquido de la celda de extracción. La membrana del módulo contactor de membrana está en contacto con el gas inicial en el lado de gas del módulo contactor de membrana y está en contacto con el líquido extractante en el lado de líquido del módulo contactor de membrana. El módulo contactor de membrana permite que el gas inicial y el líquido extractante entren en contacto directo entre sí en los poros de la membrana del módulo contactor de membrana. En los poros de la membrana, se crea una interfase entre el gas que comprende el compuesto de fosgeno y el líquido extractante. En esta interfase, el compuesto de fosgeno se disuelve en un líquido extractante. Esto da como resultado un segundo líquido extractante en el lado de líquido que se enriquece con el compuesto de fosgeno.

La corriente de gas inicial comprende un compuesto de fosgeno y un segundo compuesto gaseoso seleccionado del grupo que consiste en monóxido de carbono, dióxido de carbono, cloruro de hidrógeno, nitrógeno y/o cloro. El líquido extractante es un mejor disolvente para el compuesto de fosgeno que para el segundo compuesto gaseoso. Debido a la diferencia en la solubilidad del compuesto de fosgeno y el compuesto gaseoso, el compuesto de fosgeno se disolverá en el líquido extractante en el poro del módulo contactor de membrana, mientras que el compuesto gaseoso permanece sustancialmente en el lado de gas. Se reconoce que en la práctica también puede pasar algo de gas a través de la membrana. El proceso de esta realización proporciona además de una segunda corriente de líquido extractante enriquecida con el compuesto de fosgeno, también una segunda corriente de gas empobrecida en el compuesto de fosgeno y enriquecida con el compuesto o compuestos gaseosos en comparación con la corriente de gas inicial. Una salida de la unidad de extracción en esta realización es para la segunda corriente de gas que está empobrecida en el compuesto de fosgeno.

Un segundo compuesto gaseoso preferido es HCl. Un compuesto de fosgeno preferido es el fosgeno (COCl_2). A menudo se proporciona una mezcla de gases de HCl y fosgeno en un proceso para elaborar isocianatos. A menudo se requiere separar el HCl del fosgeno de modo que el fosgeno pueda reutilizarse y el HCl se purifique de la mezcla de gases.

Otro segundo compuesto gaseoso preferido es una combinación de CO y Cl_2 . El fosgeno se elabora a partir de CO y Cl_2 en una reacción, proporcionando una mezcla de fosgeno, Cl_2 sin reaccionar y exceso de CO. El proceso de acuerdo con la invención puede usarse para extraer fosgeno de esa mezcla de modo que el fosgeno pueda usarse para otros fines, tales como la provisión de isocianatos.

Preferiblemente, el módulo contactor de membrana solo representa una interfase o barrera entre la corriente de gas inicial entrante que contiene el compuesto de fosgeno y/o el compuesto gaseoso en el lado de gas de la membrana y el extractante líquido en el lado de líquido de la membrana.

Por consiguiente, en caso de que la corriente de gas inicial comprenda además un segundo compuesto gaseoso, el proceso de extracción de membrana proporciona una separación entre el compuesto de fosgeno y el segundo compuesto gaseoso. La membrana no proporciona una separación selectiva entre los gases, por ejemplo, dejando pasar selectivamente solo un compuesto específico. La separación ocurre debido a la diferente solubilidad entre el compuesto de fosgeno y el segundo compuesto gaseoso en el extractante. El compuesto de fosgeno tiene una mayor solubilidad en el extractante que el segundo compuesto gaseoso, que tiene una baja solubilidad en el extractante.

Por consiguiente, el líquido extractante tiene una mayor capacidad de solubilidad para el compuesto de fosgeno que para el segundo compuesto gaseoso.

Un líquido extractante adecuado es aquel que produce una volatilidad relativa α que es una relación de valores K [K_1/K_2], entre 0,02 y 0,08, preferiblemente entre 0,03 y 0,07, lo más preferiblemente entre 0,04 y 0,06, entre el compuesto de fosgeno y el segundo compuesto gaseoso,

en el que K1 es la concentración del compuesto de fosgeno en la fase gaseosa, dividida por la concentración del

$$(K1 = \frac{[\text{compuesto de fosgeno}]_{\text{gas}}}{[\text{compuesto de fosgeno}]_{\text{líquido}}};$$

compuesto de fosgeno en la fase líquida,

$$K2 = \frac{[\text{segundo compuesto gaseoso}]_{\text{gas}}}{[\text{segundo compuesto gaseoso}]_{\text{líquido}}}$$

y en el que K2 es la concentración del segundo compuesto gaseoso en la fase gaseosa dividida por la concentración del segundo compuesto gaseoso en la fase líquida, cuando el líquido extractante, la segunda corriente gaseosa y el compuesto de fosgeno están en un sistema no dinámico a 1 bar y a 0 °C.

Un compuesto de fosgeno adecuado tiene un valor de K1 de entre 0,70 y 1,40, preferiblemente entre 0,9 y 1,3 cuando el líquido extractante, la segunda corriente de gas y el compuesto de fosgeno están en un sistema no dinámico a 1 bar y a 0 °C.

Un segundo compuesto gaseoso adecuado tiene un valor de K2 de entre 8,7 y 70, preferiblemente entre 10 y 46 cuando el líquido extractante, la segunda corriente de gas y el compuesto de fosgeno están en un sistema no dinámico a 1 bar y a 0 °C.

Un líquido extractante adecuado tiene un valor K3 de entre 0,001 y 0,015, preferiblemente entre 0,003 y 0,007, en el

que $K3 = \frac{[\text{líquido extractante}]_{\text{gas}}}{[\text{líquido extractante}]_{\text{líquido}}}$ cuando el líquido extractante, la segunda corriente de gas y el compuesto de fosgeno están en un sistema no dinámico a 1 bar y a 0 °C.

Por ejemplo, en un sistema en el que el compuesto de fosgeno es fosgeno, el segundo gas es HCl y el líquido extractante es MCB, el fosgeno y el HCl tienen una volatilidad relativa [α] que es una relación de valores K [$K1/K2$] de aproximadamente 0,046 a 1 bar y a 0 °C, en el que K1 es la concentración de fosgeno en la fase gaseosa dividida por la concentración de fosgeno en la fase líquida y K2 es la concentración de HCl en la fase gaseosa dividida por la concentración de HCl en el mezcla de fase líquida; en el que K1 es aproximadamente 0,88 a 1 bar y a 0 °C y K2 es aproximadamente 19,3 a 1 bar y a 0 °C; y en el que MCB tiene un valor de K K3 de aproximadamente 0,0041 (a 1 bar y 0 °C), donde K3 es la concentración de MCB en la fase gaseosa dividida por la concentración de MCB en la mezcla en fase líquida.

Esto significa que, a 1 bar y a temperatura ambiente, la mayor parte del compuesto de fosgeno se disuelve en el líquido extractante. Preferiblemente, entre 90 y 99,9 % en peso, preferiblemente entre 95 y 99 % en peso del compuesto de fosgeno se disuelve en el líquido extractante. La segunda corriente de gas no se disuelve sustancialmente en el líquido extractante. Preferiblemente, menos del 10 % en peso, preferiblemente entre 5 y 0 % de la segunda corriente de gas se encuentra en el líquido extractante. Se pueden deducir otros ejemplos de "Yow-Lin Huang, Manfred Heilig, Hans Hasse, Jadran Vrabec, AIChE Journal Vol 57 (2011) 1043-1060; Vapor-liquid equilibria of hydrogen chloride, phosgene, benzene, chlorobenzene, orthodichlorobenzene, and toluene by molecular simulation."

Preferiblemente, el extractante no disuelve la membrana del módulo contactor de membrana. Preferiblemente, el líquido extractante se elige de modo que no interfiera en otros procesos para los que se usa el compuesto de fosgeno extraído. Por ejemplo, el MCB es un extractante adecuado para extraer fosgeno, y el MCB enriquecido con fosgeno puede usarse en un proceso para proporcionar isocianatos.

En una realización, el líquido extractante es un hidrocarburo aromático, alifático o cíclico inerte o un derivado halogenado del mismo. Son ejemplos de líquido extractante compuestos aromáticos tales como monoclorobenceno o diclorobenceno, por ejemplo ortodichlorobenceno, tolueno, xileno, derivados de naftaleno tales como tertralina o decalina, alcanos que tienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 12 átomos de carbono, por ejemplo, hexano, heptano, octano, nonano o decano, cicloalcanos tales como ciclohexano, ésteres y éteres en gran parte inertes, por ejemplo, acetato de etilo o acetato de butilo, tetrahidrofurano, dioxano o difeniléter. Lo más preferiblemente, el extractante se selecciona del grupo que consiste en monoclorobenceno, diclorobenceno, ciclohexano y tolueno. El líquido extractante más preferible es el MCB.

Preferiblemente, la presión de gas en el lado de gas del módulo contactor de membrana tiene una presión más alta que en el lado de líquido del módulo contactor de membrana. La diferencia de presión entre los dos lados puede mejorar la absorción del compuesto de fosgeno desde el lado del gas hacia el extractante. Preferiblemente, la presión en el lado de gas es de 0,1 a 5 bara mayor que la presión en el lado de líquido.

Por ejemplo, la presión en el lado de gas es superior a la atmosférica, mientras que la presión en el lado de líquido de la membrana es atmosférica o subatmosférica. Una presión superior a la atmosférica en el intervalo de 1,2 a 4 bara se aplica preferiblemente al lado de gas, mientras que en el lado de líquido (extractante), se aplica preferiblemente una presión de 0,1 a 1,9 bara.

Se puede proporcionar adicionalmente un gas de barrido a la corriente de gas inicial. El gas de barrido ayuda a ajustar la presión y/o la velocidad de entrada para la corriente de gas inicial. Son ejemplos de gases de barrido adecuados nitrógeno y dióxido de carbono.

- 5 La membrana del módulo contactor de membrana puede tomar varias formas. Por ejemplo, la membrana puede ser una lámina plana o una membrana de fibra hueca tal como Eclipse membranes™ de Markel Corp.™.

Preferiblemente, el módulo contactor de membrana comprende una membrana que está compuesta de material microporoso. El tamaño de poro mencionado por los fabricantes de membranas puede variar y depende del tipo de productos químicos que se usan para realizar el proceso. Por ejemplo, el tamaño de poro de la membrana puede 10 agrandarse o contraerse una vez que está en contacto con el extractante y este agrandamiento o contracción depende del tipo de membrana y/o del tipo de extractante que se use. También la forma de los poros puede variar. Dependiendo de la fabricación de la membrana, los poros pueden tener una forma uniforme o pueden tener formas que varían para cada poro. Por ejemplo, la forma puede tener una conformación esencialmente circular o una 15 conformación que es bastante ovalada. El rendimiento real de la membrana en cualquier entorno específico depende del tamaño de poro de la membrana y la forma del poro, entre otras características, por ejemplo, grosor, hidrofobicidad, etc.

Preferiblemente, las membranas de los módulos contactores de membrana tienen un diámetro medio de tamaño de poro de entre 0,03 y 0,3 µm, y son preferiblemente de aproximadamente 0,05 µm, en las que los tamaños de poro se miden usando un porómetro de flujo capilar, por ejemplo, de Porous Materials, Inc con un gas comprimido. Además, el rendimiento real del módulo contactor de membrana depende de otras condiciones operativas, tales como las temperaturas de la corriente de gas inicial y el extractante, la presión que se aplica en el módulo contactor de membrana, el caudal de la corriente de gas inicial y la corriente líquida y la superficie efectiva de la membrana. 20 Además, el rendimiento del módulo contactor de membrana también puede depender de elementos de diseño del módulo contactor de membrana, tales como el uso de membranas de lámina plana o membranas de fibra hueca, la geometría y orientaciones de entradas, salidas, deflectores, elementos de calentamiento o enfriamiento y similares. La membrana del módulo contactor de membrana permite dejar pasar el gas al lado de líquido, mientras que inhibe que el extractante pase a través de la membrana. Además, la membrana permite que se pueda acumular presión en el lado de gas del módulo contactor de membrana. Para obtener esto, una combinación del tamaño de poro, el grosor de la membrana y el tipo de material puede hacer que una membrana sea adecuada para llevar a cabo el proceso de la invención. 30

Las membranas del módulo contactor de membrana pueden tener un grosor promedio de entre 15 µm y 120 pm. Las membranas que son más delgadas pueden no ser adecuadas ya que pueden dejar pasar parte del líquido extractante y/o pueden impedir que se acumule presión en el lado de gas de la membrana. El grosor de la membrana se mide usando un microscopio electrónico de barrido "Inspect" (FEI Corporation). 35

Preferiblemente, la membrana del módulo contactor de membrana es polimérica, cerámica, compuesta u otros tipos. Preferiblemente se usan membranas poliméricas. 40

Preferiblemente, la membrana del módulo contactor de membrana es hidrófoba. Son buenos ejemplos de membranas adecuadas las membranas hidrofóbicas compuestas de polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE), fluoruro de polivinilideno (PVDF), caucho de silicona. 45

El diseño o la selección del contactor de membrana a escala industrial puede llevarse a cabo para tener en cuenta numerosos parámetros tales como, pero sin limitación, las características exactas de la membrana seleccionada, los caudales de las diferentes corrientes de fluidos, las propiedades físicas de las diferentes corrientes de fluidos, las propiedades químicas de las diferentes corrientes de fluidos, las composiciones reales de las corrientes de entrada y las composiciones diana de las corrientes de salida, la posible presencia de impurezas traza sólidas potencialmente incrustantes, las temperaturas y presiones de trabajo deseadas y similares. Por ejemplo, para las membranas de fibra hueca, el flujo de gas puede dirigirse a través de las fibras con el líquido extractante fluyendo en el exterior de las fibras o viceversa y los flujos pueden ser flujo a contracorriente, concurrente o cruzado. También se pueden agregar dispositivos de mezclado adicionales dentro del módulo. Los ejemplos de contactores de membrana de idoneidad general incluyen los proporcionados por proveedores tales como Membrana GmbH, Compact Membrane Systems Inc. o Markel Corporation, aunque, por supuesto, el diseño, la fabricación, la instalación y similares se adaptarían específicamente para satisfacer las demandas de la presente invención. 50 55

El módulo contactor de membrana estar provisto de estructuras de contención de ingeniería adicionales fabricadas con materiales adecuados, tales como, pero sin limitación, diversos grados de acero, incluidos aceros inoxidables especiales, polímeros o plásticos de ingeniería, cerámicas, compuestos y similares. 60

En una realización, la corriente de gas inicial puede comprender además trazas de un disolvente. Las trazas de disolvente deben entenderse como una cantidad de disolvente en el intervalo de 1 ppm a 1 % en peso, preferiblemente de 1 ppm a 100 ppm. 65

En una realización, el proceso comprende además una etapa de analizar las concentraciones del compuesto gaseoso y/o el compuesto de fosgeno en la corriente de gas inicial y/o en la segunda corriente de gas empobrecida en fosgeno. En una realización, el proceso comprende además una etapa de analizar las concentraciones del líquido extractante y el fosgeno en el extractante enriquecido con fosgeno.

Se pueden determinar las composiciones de la corriente de gas inicial, la segunda corriente de gas, la corriente extractante líquida y/o la segunda corriente extractante líquida enriquecida con el compuesto de fosgeno. Más en particular, se puede determinar la concentración del compuesto de fosgeno, el extractante y/o el compuesto gaseoso. La determinación se puede llevar a cabo mediante una o más técnicas de análisis en línea, tales como técnicas espectroscópicas o cromatográficas (espectroscopía de infrarrojo cercano, espectroscopía de infrarrojos, cromatografía de gases) para monitorizar el rendimiento de la unidad. En situaciones en las que las corrientes son mezclas binarias simples de dos componentes o sistemas binarios casi puros, se pueden usar mediciones directas de propiedades físicas tales como la densidad, la viscosidad y similares mediante la calibración. Estos datos en combinación con, por ejemplo, la medición de temperatura, proporcionarán las relaciones de los dos componentes constituyentes principales en las diferentes corrientes. En particular, el compuesto gaseoso, el compuesto de fosgeno en la corriente de gas inicial y la concentración de compuesto de fosgeno y compuesto gaseoso en la segunda corriente de gas de salida pueden monitorizarse mediante espectroscopía FT-IR en línea. Los resultados del análisis en línea se pueden usar para monitorizar la efectividad del proceso. Si es necesario, varios aspectos del proceso y el control del equipo se pueden ajustar de forma automática o con intervención manual.

Debe entenderse que cuando las realizaciones forman parte de un proceso industrial, la corriente de gas inicial puede comprender componentes adicionales, por ejemplo, isocianato de fenilo, o disolventes tales como MCB, que están en forma de gas.

De acuerdo con algunas realizaciones, la segunda corriente de gas de la unidad de extracción de membrana puede destilarse y/o desorberse y/o lavarse adicionalmente con un disolvente, reduciendo así más el contenido del compuesto de fosgeno y/o el segundo compuesto gaseoso. Este disolvente puede ser igual o diferente al extractante usado en la unidad de extracción de membrana.

De acuerdo con algunas realizaciones, el proceso puede comprender una etapa adicional de separación de la corriente líquida extractante enriquecida con fosgeno. Esta realización puede usarse en caso de que parte del segundo compuesto gaseoso pase a través del módulo contactor de membrana. No se disuelve sustancialmente todo el compuesto gaseoso en el líquido extractante, de modo que el gas y el líquido pueden separarse fácilmente a través de un separador de gas/líquido.

En otra realización, la segunda corriente de gas empobrecida en el compuesto de fosgeno se recicla parcialmente o se mezcla con la corriente de gas inicial para alimentarla de nuevo a la entrada en el lado de gas.

En otra realización, la segunda corriente de líquido extractante enriquecida con el compuesto de fosgeno se recicla parcialmente y/o se mezcla con el líquido extractante.

En caso de que la unidad de extracción de membrana comprenda varias celdas de extracción, la segunda corriente de gas que sale de una celda de extracción precedente puede ser la entrada para una celda de extracción posterior con el fin de mejorar la eficiencia de separación.

En caso de que la unidad de extracción de membrana comprenda más de una celda de extracción, estas celdas pueden acoplarse entre sí en paralelo, es decir, la corriente de flujo de gas inicial se usa como alimentación para todas las celdas de extracción.

En otra realización, como alternativa, estas más de una celda pueden estar acopladas en serie. En su forma más simple, la corriente de gas inicial se usa como alimentación para la primera celda de las N celdas en serie, la alimentación de cada celda posterior es el flujo de gas de salida de la celda anterior.

En otra realización más, la celda de extracción de membrana comprende medios para evitar la condensación de la corriente de gas en las celdas posteriores. Por ejemplo, se pueden proporcionar condensadores o calentadores entre celdas consecutivas. Como alternativa o adicionalmente, las celdas tienen medios para proporcionar control de temperatura, por ejemplo, medios de calentamiento y/o enfriamiento.

De acuerdo con un segundo aspecto de esta invención, se proporciona un proceso para la conversión de una amina en el componente isocianato correspondiente por fosgenación de la amina, comprendiendo el proceso las etapas de:

- proporcionar una mezcla de reacción que comprende una amina y fosgeno a un reactor de fosgenación;

- convertir al menos parcialmente la amina y el fosgeno en la mezcla de reacción en el correspondiente componente de isocianato y cloruro de hidrógeno, proporcionando así una corriente de isocianato líquido que comprende el componente de isocianato, fosgeno y cloruro de hidrógeno;

5 • eliminar al menos parte del fosgeno y al menos parte del cloruro de hidrógeno de la corriente de isocianato líquido como una corriente de gas eliminada;

10 • opcionalmente, condensar parcialmente la corriente de gas eliminada proporcionando una mezcla intermedia líquida y una corriente de gas que proviene de la etapa de condensación parcial;

10 • opcionalmente, destilar y/o desorber y/o lavar con un disolvente de la corriente de gas procedente de la etapa de condensación parcial y/o la mezcla intermedia líquida para proporcionar una mezcla de ventilación gaseosa que comprende cloruro de hidrógeno y fosgeno;

15 • proporcionar una corriente de gas inicial que comprende fosgeno y cloruro de hidrógeno, que es la corriente de gas eliminada o que es la corriente de gas que proviene de la etapa de condensación parcial o que es la mezcla de ventilación gaseosa, o una combinación de las mismas;

20 • extraer el fosgeno de la corriente de gas inicial de acuerdo con el primer aspecto de la invención, en el que el compuesto gaseoso es cloruro de hidrógeno, proporcionando una segunda corriente de gas empobrecida en fosgeno y un extractante enriquecido con fosgeno.

25 Debe entenderse que las realizaciones y los rasgos preferidos, así como las ventajas para las realizaciones y los rasgos preferidos descritas anteriormente para el primer aspecto de la invención, se aplican *con los cambios necesarios* para este aspecto de la invención.

30 El proceso puede aplicarse en procesos para convertir prácticamente cualquier amina en su isocianato correspondiente mediante fosgenación. Los procesos son adecuados para su uso en la fosgenación de, por ejemplo, toluenodiamina (TDA) a diisocianato de tolueno (TDI), hexametildiamina (HDA) a diisocianato de hexametileno (HDI), isoforondiamina (IPDA) a diisocianato de isoforona (IPDI), metilendiciclohexilamina (H12MDA) a metilendiciclohexilisocianato (H12MDI). Se entiende que las aminas mencionadas pueden usarse en forma bruta, es decir, como mezclas de isómeros y otros componentes obtenidos por el proceso de producción para proporcionar la amina como es bien conocido en la técnica.

35 Preferiblemente, la amina es polifenilpoliaminas con puente de metileno brutas (también denominada MDA). Estas polifenilpoliaminas con puentes de metileno brutas son típicamente una mezcla de los isómeros de metilendifenilendiamina (llamados 2,2'MDA, 2,4'MDA y 4,4'MDA), en combinación con polifenilpoliaminas con puentes de metileno que comprenden más de 2 grupos fenilo y más de 2 grupos amina en su estructura. Estas polifenilpoliaminas con puente de metileno brutas se preparan típicamente a partir de anilina o derivados de anilina, haciéndolas reaccionar con formaldehído en presencia de una solución de un ácido fuerte tal como, por ejemplo, ácido clorhídrico, sulfúrico o fosfórico. El formaldehído se puede proporcionar en varias formas, preferiblemente como una solución acuosa. También se conocen procesos catalizados con ácido sólido.

45 Preferiblemente, la mezcla de reacción comprende además un disolvente. Es posible usar disolventes que generalmente son adecuados para la preparación de isocianatos. Estos son preferiblemente hidrocarburos aromáticos, alifáticos o cíclicos inertes o derivados halogenados de los mismos. Son ejemplos de tales disolventes compuestos aromáticos tales como monoclorobenceno o diclorobenceno, por ejemplo ortodichlorobenceno, tolueno, xileno, derivados de naftaleno tales como tertralina o decalina, alcanos que tienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 12 átomos de carbono, por ejemplo, hexano, heptano, octano, nonano o decano., cicloalcanos tales como ciclohexano, ésteres y éteres en gran medida inertes, por ejemplo, acetato de etilo o acetato de butilo, tetrahidrofurano, dioxano o difeniléter. Lo más preferiblemente, el disolvente se selecciona del grupo que consiste en monoclorobenceno, diclorobenceno, ciclohexano y tolueno. El disolvente se usa típicamente para facilitar la fosgenación de las aminas en forma líquida y se usa típicamente para disolver la amina y el fosgeno antes de mezclar y hacer reaccionar estos dos componentes. Cuando se usa un disolvente, el extractante enriquecido con fosgeno puede reciclarse para la conversión de amina y fosgeno en isocianato y cloruro de hidrógeno.

55 Un experto en la materia sabe que la reacción de fosgenación puede ocurrir en una fase gaseosa. Típicamente, se puede usar un disolvente en una fase de desactivación y/o en una fase de procesamiento de la reacción. También es posible reciclar el fosgeno y el disolvente cuando la fosgenación ocurre en una fase gaseosa, sin embargo, la mezcla de disolvente de fosgeno debe tratarse primero separando el fosgeno, que puede usarse para la fosgenación, y el disolvente, que puede usarse para la fase de desactivación o fase de procesamiento.

65 Preferiblemente, la corriente de gas eliminada, eliminada de la corriente de isocianato líquido, comprende típicamente de 15 a 50 % en peso de fosgeno, de 30 a 80 % en peso de cloruro de hidrógeno y de 0,01 a 40 % en peso de disolvente. La corriente de gas en la corriente de isocianato que se elimina se proporciona a temperaturas

superiores a 75 °C, típicamente en el intervalo de -30 a 160 °C. La presión típica de la mezcla gaseosa está en el intervalo de 2 a 40 bara.

De acuerdo con algunas realizaciones, la condensación puede incluir enfriar la mezcla gaseosa a una temperatura en el intervalo de 60 a 20 °C, el enfriamiento puede realizarse en pasos posteriores. De acuerdo con algunas realizaciones, la condensación puede incluir enfriar la mezcla gaseosa a una temperatura en el intervalo de 20 a -40 °C, el enfriamiento puede realizarse en etapas posteriores.

El uso del proceso de acuerdo con la presente invención para la conversión de una amina en el componente de isocianato correspondiente, usando de este modo la unidad de extracción de membrana, puede finalmente dar como resultado una corriente de cloruro de hidrógeno empobrecido en fosgeno, que es cloruro de hidrógeno sustancialmente puro o sustancialmente libre de fosgeno. Cloruro de hidrógeno sustancialmente puro significa que el fluido comprende de 1 ppm a 0,1 % en peso, preferiblemente de 1 ppm a 100 ppm de fosgeno.

El cloruro de hidrógeno sustancialmente puro puede usarse en otros procesos químicos que se ejecutan en la misma planta química. Como alternativa, este cloruro de hidrógeno puede transportarse a operaciones remotas, o puede usarse para proporcionar ácido clorhídrico, combinando el cloruro de hidrógeno con agua.

Como ejemplo, en caso de que el isocianato elaborado sea diisocianato de metilendifenileno (MDI), el cloruro de hidrógeno puede reciclarse parcialmente a la instalación de producción (como cloruro de hidrógeno gaseoso o como HCl líquido) donde la anilina y el formaldehído se condensan en metilendifenildiamina, la amina precursora del presente proceso para la conversión de una amina en el componente isocianato correspondiente por fosgenación de dicha amina. Estos procesos son conocidos por un experto en la materia.

FIGURAS

Las Figuras 1, 2, 3 y 4 son vistas esquemáticas de procesos para la conversión de amina en el componente de isocianato correspondiente de acuerdo con la invención que comprenden una unidad extractante como se describe.

La Figura 5 es una vista esquemática de una configuración de laboratorio usada para facilitar la demostración de los procesos de acuerdo con la invención.

La Figura 1 muestra esquemáticamente un proceso para la conversión de una amina, por ejemplo, MDA, en el componente de isocianato correspondiente, por ejemplo, MDI, mediante fosgenación usando un compuesto de fosgeno de esta amina cuyo flujo de proceso comprende la unidad de extracción de membrana de acuerdo con la invención. Se proporciona una mezcla de reacción que comprende la amina y el compuesto de fosgeno a un reactor de fosgenación 100. Esto se realiza proporcionando la amina disuelta en un disolvente, tal como MCB, a través de la corriente 10 y el compuesto de fosgeno, tal como fosgeno, disuelto en un disolvente, tal como MCB, a través de la corriente 11. Típicamente, se proporciona un exceso del compuesto de fosgeno en el reactor 100. El reactor puede ser, como se conoce en la técnica, una serie de reactores consecutivos, a través de los cuales la mezcla de reacción pasa de uno a otro. Al menos parte de la amina se convierte en isocianato, produciendo así cloruro de hidrógeno. Al final de la reacción en el reactor 100, se obtiene una corriente de isocianato líquido 20 que comprende el componente de isocianato, el exceso de fosgeno o no reaccionado y cloruro de hidrógeno en el disolvente.

La corriente 20 de isocianato líquido se somete a destilación y desorción para eliminar parte del disolvente y trazas residuales de fosgeno y HCl en la unidad 200, proporcionando así una mezcla gaseosa 22 que comprende fosgeno y cloruro de hidrógeno, y una pequeña parte del disolvente es MCB. El isocianato y el resto del disolvente MCB se recuperan como corriente 21. Se puede obtener algo de HCl y algo de fosgeno directamente del reactor 100 a través de la corriente 12 y puede formar parte de la corriente de gas inicial. La corriente 22 que comprende HCl, el compuesto de fosgeno y MCB en una fase gaseosa, opcionalmente junto con la corriente 12, forma la fase gaseosa inicial 23 y se proporciona 24 al lado de gas de la unidad de extracción de membrana 400 de modo que la corriente de gas entre en contacto con el lado de gas del módulo contactor de membrana.

Una corriente extractante 41, preferiblemente una corriente de MCB, se alimenta en el lado de líquido de la unidad de extracción de membrana de modo que el extractante esté en contacto con el lado de líquido del módulo contactor de membrana. Como tal, se proporcionan (i) una mezcla gaseosa empobrecida en fosgeno 42 en una salida de la unidad de extracción de membrana y (ii) un líquido extractante enriquecido con el compuesto de fosgeno 43. Este último puede reciclarse y combinarse con fosgeno fresco y opcionalmente disolvente adicional para formar la corriente 11, opcionalmente después de un tratamiento adicional, y puede usarse para el proceso de fosgenación.

La segunda corriente de gas empobrecida en fosgeno 42 se puede usar adicionalmente, por ejemplo, mediante compresión en un compresor, después de lo cual se pueden eliminar las trazas de MCB/fosgeno del vapor rico en cloruro de hidrógeno comprimido, por ejemplo, condensándolo en un condensador para proporcionar cloruro de hidrógeno gaseoso sustancialmente libre de disolventes y una corriente combinada de fosgeno-MCB (no ilustrada).

La Figura 2 muestra esquemáticamente un proceso para la conversión de una amina en el componente de isocianato correspondiente, cuyo flujo de proceso comprende la unidad de extracción de membrana de acuerdo con la invención como se encuentra en la Figura 1. Además, la Figura 2 comprende un tren de enfriamiento 300 entre la unidad 200 y la unidad de extracción de membrana 400.

La mezcla gaseosa 22 que proviene de la unidad 200 tiene una temperatura típicamente entre 50 y 200 °C. La mezcla gaseosa, opcionalmente combinada con la corriente 12, forma la corriente 24, que se enfría en un tren de enfriamiento 300, donde en pasos consecutivos, usando enfriamiento con aire ambiental, enfriamiento con agua ambiental y enfriamiento usando uno o más refrigerantes, se reduce la temperatura de la mezcla gaseosa a típicamente de 100 a -35 °C.

Al enfriar la mezcla gaseosa 24, el fosgeno y el MCB se condensan y se eliminan como corriente 31, siendo la combinación de diversas corrientes obtenidas entre los diferentes pasos de enfriamiento. En esta corriente 31, también puede estar presente algo de cloruro de hidrógeno. Esta corriente puede combinarse con la corriente 43 y reciclarse combinando con fosgeno fresco y opcionalmente disolvente adicional para formar la corriente 11, opcionalmente después de un tratamiento adicional, y puede usarse para el proceso de fosgenación.

La mezcla gaseosa enfriada 32 se alimenta entonces a la unidad de extracción de membrana 400 de acuerdo con la presente invención.

La Figura 3 muestra esquemáticamente un proceso para la conversión de una amina en el componente de isocianato correspondiente, cuyo flujo de proceso comprende la unidad de extracción de membrana de acuerdo con la invención como se encuentra en la Figura 2. Además, la Figura 3 muestra un absorbente de fosgeno con enfriamiento intermedio 500. En el absorbente, el compuesto de fosgeno se licua, mientras que el HCl permanece en la fase gaseosa. Es posible agregar líquido extractante 53 al dispositivo de enfriamiento intermedio 500. El gas todavía comprende algo de gas fosgeno y se alimenta como corriente 52 a la unidad extractante 400. Al menos parte del compuesto de fosgeno licuado y al menos parte del disolvente, tal como MCB, 51 se pueden combinar con la corriente 43 y/o la corriente 31 y se pueden reciclar, opcionalmente después de un tratamiento adicional. La combinación de estas corrientes con fosgeno fresco y opcionalmente disolvente adicional puede formar la corriente 11 y puede usarse para el proceso de fosgenación. Al menos parte del extractante enriquecido con el compuesto de fosgeno puede entrar nuevamente al absorbente de fosgeno con enfriamiento intermedio 500.

La Figura 4 muestra esquemáticamente un proceso para la conversión de una amina en el componente de isocianato correspondiente, cuyo flujo de proceso comprende la unidad de extracción de membrana de acuerdo con la invención como se encuentra en la Figura 1. Además, la figura muestra el uso de una segunda unidad extractante 700 para extraer fosgeno en un extractante tal como MCB. El fosgeno se produce en un reactor 600 haciendo reaccionar CO y Cl₂ que fluyen en la unidad de reactor 600 a través de los medios de entrada 62 y 63. La mezcla reaccionada 61 que comprende corrientes de fosgeno, CO y Cl₂ se alimenta a la unidad extractante 700 en el lado de gas. El MCB entra en el lado de líquido de la unidad extractante 71. Como tal, se proporciona líquido extractante enriquecido con fosgeno 11 que entonces puede entrar en el reactor para convertir la amina en isocianato 100. También se proporcionan los compuestos gaseosos CO y Cl₂ empobrecidos en fosgeno 72.

EJEMPLOS

Parte experimental

Procedimiento general

Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente usando una configuración (Figura 5) que comprende:

- sistemas de alimentación seleccionables para cloruro de hidrógeno (HCl), fosgeno (COCl₂) y nitrógeno (N₂) 66 y 76;
- medidores de flujo másico 60, 70 para controlar la composición de alimentación de gas 64, es decir, la corriente de gas inicial;
- un recipiente de alimentación de extractante (MCB) 100 y una corriente de extractante 101 enviada a una bomba controlable 110;
- un módulo contactor de polipropileno 80 que contiene una membrana de lámina plana, que divide el módulo en un lado de gas y un lado de líquido;

el área efectiva de membrana [utilizable] dentro del módulo es de 17,1 x 37,6 cm, las corrientes de entrada proporcionan el extractante 111 y la corriente de alimentación 64, y la corriente de salida el retenido 81, es decir, la segunda corriente de gas empobrecida en fosgeno, o el permeado 84, es decir, el extractante enriquecido con fosgeno;

- un espectrómetro de infrarrojos en línea 90 para analizar las composiciones de corriente provisto de nitrógeno gaseoso [N₂] con el que diluir las corrientes de gas de alimentación 65 y retenido 83 para analizar cuando se requiera y calibrado con cantidades conocidas de HCl y fosgeno. El balance de masas para fosgeno y HCl podría confirmarse mediante mediciones químicas húmedas de la composición del permeado en la corriente de salida 84;

- una válvula de control de presión 82 en la línea de retenido 81;

- diversas válvulas, líneas de conexión, dispositivos de medición de presión y similares, incluidas las líneas y válvulas seleccionables para poder analizar las corrientes gaseosas de alimentación y retención

Ejemplo 1

El fosgeno gaseoso y el HCl se alimentaron [a través de los medidores de flujo másico 60 y 70 respectivamente] a lo largo de la línea de alimentación 64 al lado de gas del módulo contactor de membrana 80 que contenía una membrana de lámina plana Tetratex® PTFE AX07-198 de Donaldson - tamaño de poro nominal de 0,05 micras y grosor promedio nominal de 17,8 µm. Los flujos usados eran aproximadamente 200 ml/min de COCl₂ (~ 0,8 g/min) y aproximadamente 530 ml/min de HCl (~ 0,8 g/min). Se mantuvo una presión de 1,2 bara en la corriente de gas por medio de la válvula de control de presión 82 en la línea de retenido 81. El MCB líquido se alimentó desde el recipiente de alimentación 100 al lado de líquido de la membrana usando una bomba de engranajes 110; el flujo de MCB variaba entre 25 y 100 ml/min. Las corrientes de gas de alimentación y retenido 64 y 81 respectivamente se cambiaron por medio de válvulas [no mostradas] y se diluyeron con nitrógeno para análisis con el espectrómetro de FTIR. Los resultados determinados mediante el análisis de FTIR se reseñan en la tabla 1.

Tabla 1: Fosgeno y HCl medidos en el retenido en comparación con la composición de alimentación usando la membrana AX07-198

P - gas	Flujo de MCB	corriente de gas	COCl ₂	COCl ₂	HCl	HCl
bara	ml/min		g/min	p/% p	g/min	p/% p
1,2	-	Alimentación	0,817	50,0	0,818	50,0
1,2	25	Retenido	0,179	20,9	0,679	79,1
1,2	50	Retenido	0,059	8,9	0,606	91,1
1,2	100	Retenido	0,019	3,5	0,541	96,5

La tabla muestra que el fosgeno podría extraerse preferiblemente de la corriente de gas de alimentación de fosgeno/HCl a la corriente de MCB, dejando HCl altamente purificado como la corriente de gas de retenido. Por ejemplo, con un flujo de MCB de 100 ml/min, aproximadamente el 98 % del fosgeno original se extrajo en el MCB, con la corriente de gas de retenido comprendiendo aproximadamente el 66 % del HCl original enriquecido a más del 96 % de pureza.

Ejemplo 2

Las mismas condiciones que se usaron en el Ejemplo 1 se usaron para probar la membrana Tetratex® n.º 1320 de Donaldson - tamaño de poro nominal de 0,20 micras y grosor nominal de xx micras. Los resultados en la Tabla 2 muestran que el fosgeno podría extraerse preferiblemente de la corriente de gas de alimentación de fosgeno/HCl a la corriente de MCB, dejando HCl altamente purificado como la corriente de gas de retenido. Por ejemplo, con un flujo de MCB de 100 ml/min, aproximadamente el 99 % del fosgeno original se extrajo en el MCB, con la corriente de gas retenido comprendiendo aproximadamente el 33 % del HCl original enriquecido hasta casi el 98 % de pureza.

Tabla 2: Fosgeno y HCl medidos en el retenido en comparación con la composición de alimentación usando la membrana 1320

P - gas	Flujo de MCB	corriente de gas	COCl ₂	COCl ₂	HCl	HCl
bara	ml/min		g/min	p/% p	g/min	p/% p
1,2	-	Alimentación	0,813	49,7	0,822	50,3
1,2	25	Retenido	0,045	12,4	0,321	87,6
1,2	50	Retenido	0,017	5,0	0,318	95,0
1,2	100	Retenido	0,006	2,2	0,274	97,8

Ejemplo 3 (comparativo)

La membrana Tetratex® n.º 1326 con un tamaño de poro nominal de 0,07 micras y un grosor nominal de xx micras se montó en el módulo de acero inoxidable. En ausencia de MCB en el lado de líquido de la membrana, no se pudo acumular presión al iniciar la alimentación de gas. Al alimentar MCB al lado de líquido de la membrana, ocurría la penetración del líquido al lado de gas de la membrana. Estas observaciones indican que esta membrana no es adecuada para su uso de acuerdo con los rasgos requeridos de la presente invención.

Ejemplo 4

Como en el Ejemplo 1, se alimentaron fosgeno gaseoso y HCl al módulo contactor de membrana que contenía una membrana AX07-198. Los flujos usados eran aproximadamente 200 ml/min de COCl₂ (~ 0,8 g/min) y aproximadamente 1585 ml/min de HCl (~ 2,3 g/min). Se mantuvo una presión de 1,2 bara en la corriente de gas por medio de la válvula de control de presión en la línea de retenido. El MCB líquido se alimentó desde el recipiente de alimentación al otro lado de la membrana; el flujo de MCB variaba entre 25 y 100 ml/min. Los resultados en la Tabla 3 muestran que el fosgeno podría extraerse preferiblemente de la corriente de gas de alimentación de fosgeno/HCl a la corriente de MCB, dejando HCl altamente purificado como la corriente de gas de retenido. Por ejemplo, con un flujo de MCB de 100 ml/min, aproximadamente el 62 % del fosgeno original se extrajo en el MCB, con la corriente de gas retenido comprendiendo aproximadamente el 89 % del HCl original enriquecido hasta casi el 87 % de pureza.

Tabla 3: Fosgeno y HCl medidos en el retenido en comparación con la composición de alimentación usando la membrana AX07-198

P - gas	Flujo de MCB	corriente de gas	COCl ₂	COCl ₂	HCl	HCl
bara	ml/min		g/min	p/% p	g/min	p/% p
1,2	-	Alimentación	0,823	26,1	2,326	73,9
1,2	25	Retenido	0,466	17,6	2,184	82,4
1,2	50	Retenido	0,388	15,4	2,129	84,6
1,2	100	Retenido	0,311	13,0	2,074	87,0

Ejemplo 5

Como en el Ejemplo 1, se alimentaron fosgeno gaseoso y HCl al módulo contactor de membrana que contenía una membrana AX07-198. Los flujos usados eran aproximadamente 200 ml/min de COCl₂ (~ 0,8 g/min) y aproximadamente 534 ml/min de HCl (~ 0,8 g/min). Se mantuvo una presión de 1,4 bara en la corriente de gas por medio de la válvula de control de presión en la línea de retenido. El MCB líquido se alimentó desde el recipiente de alimentación al otro lado de la membrana; el flujo de MCB variaba entre 25 y 100 ml/min. Los resultados en la Tabla 4 muestran que el fosgeno podría extraerse preferiblemente de la corriente de gas de alimentación de fosgeno/HCl a la corriente de MCB, dejando HCl altamente purificado como la corriente de gas de retenido. Por ejemplo, con un flujo de MCB de 100 ml/min, aproximadamente el 99 % del fosgeno original se extrajo en el MCB, con la corriente de gas de retenido comprendiendo aproximadamente el 63 % del HCl original enriquecido hasta casi el 98 % de pureza.

Tabla 4: Fosgeno y HCl medidos en el retenido en comparación con la composición de alimentación usando la membrana AX07-198

P - gas	Flujo de MCB	corriente de gas	COCl ₂	COCl ₂	HCl	HCl
bara	ml/min		g/min	p/% p	g/min	p/% p
1,4	-	Alimentación	0,815	50,0	0,816	50,0
1,4	25	Retenido	0,145	18,2	0,649	81,8
1,4	50	Retenido	0,043	7,0	0,575	93,0
1,4	100	Retenido	0,013	2,5	0,510	97,5

Ejemplo 6

Como en el Ejemplo 1, se alimentaron fosgeno gaseoso y HCl al módulo contactor de membrana que contenía una membrana AX07-198. Los flujos usados eran aproximadamente 200 ml/min de COCl_2 (~ 0,8 g/min) y aproximadamente 272 ml/min de HCl (~ 0,4 g/min). Se mantuvo una presión de 1,2 bara en la corriente de gas por medio de la válvula de control de presión en la línea de retenido. El MCB líquido se alimentó desde el recipiente de alimentación al otro lado de la membrana a aproximadamente 100 ml/min. Los resultados en la Tabla 5 muestran que el fosgeno podría extraerse preferiblemente de la corriente de gas de alimentación de fosgeno/HCl a la corriente de MCB, dejando HCl altamente purificado como la corriente de gas retenido. Más del 99 % del fosgeno original se extrajo en el MCB, con la corriente de gas retenido comprendiendo aproximadamente el 38 % del HCl original enriquecido hasta casi el 99 % de pureza.

Tabla 5: Fosgeno y HCl medidos en el retenido en comparación con la composición de alimentación usando la membrana AX07-198

P - gas	Flujo de MCB	corriente de gas	COCl_2	COCl_2	HCl	HCl
bara	ml/min		g/min	p/% p	g/min	p/% p
1,2	-	Alimentación	0,817	66,1	0,419	33,9
1,2	100	Retenido	0,0024	1,45	0,160	98,55

Ejemplo 7

Para ilustrar la extracción selectiva de compuestos de fosgeno a partir de gases que comprenden al menos un segundo compuesto con solubilidad insignificante o muy limitada en el extractante, tales como CO , Cl_2 , N_2 y similares, se alimentaron fosgeno gaseoso y nitrógeno al módulo contactor de membrana que contenía una membrana AX07-198. Los flujos usados eran aproximadamente 500 ml/min de COCl_2 (~ 1,94 g/min) y aproximadamente 500 ml/min de N_2 (~ 0,6 g/min). Se mantuvo una presión de 1,2 bara en la corriente de gas por medio de la válvula de control de presión en la línea de retenido. El MCB líquido se alimentó desde el recipiente de alimentación al otro lado de la membrana a aproximadamente 1,8 ml/min. El análisis de la corriente de retenido mostró que el flujo de fosgeno se había reducido a ~ 1,57 g/min, lo que ilustra que aproximadamente el 20 % del fosgeno se había extraído al MCB en estas condiciones.

Estos ejemplos ilustran cómo se pueden combinar variaciones de algunos de los parámetros importantes en diversas realizaciones de la presente invención para extraer compuestos de fosgeno de corrientes de gas mixtas por medio de un módulo contactor de membrana para lograr diferentes resultados finales. Por supuesto, en esta configuración de laboratorio, el área efectiva de la membrana permaneció constante y todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, pero está claro que se podrían usar diferentes combinaciones de parámetros con diferentes áreas de membrana y operar a diferentes temperaturas para lograr otros resultados deseables. Se pueden llevar a cabo pruebas a mayor escala con mayores áreas de membrana, diferentes presiones, diferentes temperaturas y similares para determinar los factores de aumento de escala para lograr composiciones diana definidas para el retenido y/o permeado en corrientes de disolvente en relación con la naturaleza de la corriente de gas de alimentación.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para extraer un compuesto de fosgeno de una corriente de gas inicial, que comprende:

• proporcionar un módulo contactor de membrana que comprende una membrana, cuya membrana tiene al menos dos lados, un lado de gas y un lado de líquido;

• dejar fluir una corriente de gas inicial que comprende un compuesto de fosgeno en el lado de gas de la membrana; y

• dejar fluir una corriente líquida extractante, que disuelve el compuesto de fosgeno, en el lado de líquido del módulo contactor de membrana de modo que la corriente líquida extractante absorba el compuesto de fosgeno de la corriente de gas inicial y proporcione una segunda corriente líquida extractante enriquecida con el compuesto de fosgeno,

en el que dicha membrana no proporciona separación selectiva entre los gases al dejar pasar selectivamente solo un compuesto específico;

en el que la corriente de gas inicial comprende el compuesto de fosgeno y un segundo compuesto gaseoso seleccionado del grupo que consiste en cloruro de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno y/o cloro y cualquier combinación de los mismos;

en el que la corriente líquida extractante tiene una mayor capacidad de solubilidad para el compuesto de fosgeno que para el segundo compuesto gaseoso; y

en el que se proporciona una segunda corriente de gas empobrecida en el compuesto de fosgeno.

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de fosgeno se selecciona del grupo que consiste en fosgeno (COCl_2), bromoclorofosgeno (COBrCl) y dibromofosgeno (COBr_2) o mezclas de los mismos.

3. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el líquido extractante produce una volatilidad relativa α que es una relación de valores de K [K_1/K_2] de entre 0,02 y 0,08, preferiblemente entre 0,03 y 0,07, lo más preferiblemente entre 0,04 y 0,06, entre el compuesto de fosgeno y el segundo compuesto gaseoso,

en el que K_1 es la concentración del compuesto de fosgeno en la fase gaseosa, dividida por la concentración del compuesto de fosgeno en la fase líquida, y

en el que K_2 es la concentración del segundo compuesto gaseoso en la fase gaseosa dividida por la concentración del segundo compuesto gaseoso en la fase líquida,

cuando el líquido extractante, la segunda corriente de gas y el compuesto de fosgeno están en un sistema no dinámico a 1 bar y a 0 °C.

4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto de fosgeno tiene un valor de K_1 de entre 0,70 y 1,40, preferiblemente entre 0,8 y 1,3; y/o

en el que el segundo compuesto gaseoso tiene un valor de K_2 de entre 8 y 70, preferiblemente entre 10 y 45; y/o

en el que el líquido extractante tiene un valor de K_3 de entre 0,001 y 0,010, preferiblemente entre 0,003 y 0,007, en

el que
$$K_3 = \frac{[\text{líquido extractante}]_{\text{gas}}}{[\text{líquido extractante}]_{\text{líquido}}};$$

cuando el líquido extractante, la segunda corriente de gas y el compuesto de fosgeno están en un sistema no dinámico a 1 bar y a 0 °C.

5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el líquido extractante se selecciona del grupo que consiste en monoclorobenceno, diclorobenceno, ciclohexano y tolueno.

6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la presión en el lado de gas es mayor que la presión en el lado de líquido.

7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la presión en el lado de gas es de 0,1 a 10 bara mayor que la presión en el lado de líquido.

- 5 **8.** Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el módulo contactor de membrana comprende una membrana microporosa que tiene un tamaño de poro y un grosor que es suficiente para que el gas fosgeno pase a través de la membrana desde el lado de gas al lado de líquido, mientras que el extractante permanece en el lado de líquido.
- 9.** Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el módulo contactor de membrana comprende una membrana microporosa que tiene un tamaño de poro y un grosor que es suficiente para que se pueda acumular una presión en el lado de gas del módulo contactor de membrana.
- 10 **10.** Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la membrana del módulo contactor de membrana es polimérica, cerámica o un compuesto de las mismas.
- 15 **11.** Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la membrana del módulo contactor de membrana es hidrófoba y/o está compuesta de polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE), fluoruro de polivinilideno (PVDF), caucho de silicona o una combinación de los mismos.
- 20 **12.** Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la segunda corriente de gas empobrecida en el compuesto de fosgeno se destila y/o desorbe y/o lava con un disolvente reduciendo aún más el contenido del compuesto de fosgeno en la segunda corriente de gas.
- 13.** Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende además analizar las concentraciones del compuesto gaseoso, el compuesto de fosgeno y/o el monoclorobenceno (MCB) en la segunda corriente líquida extractante enriquecida con el compuesto de fosgeno y/o la corriente de gas inicial.
- 25 **14.** Un proceso para la conversión de una amina en el componente de isocianato correspondiente por fosgenación de la amina, comprendiendo el proceso las etapas de:
- proporcionar una mezcla de reacción que comprende una amina y fosgeno a un reactor de fosgenación;

30 • convertir al menos parcialmente la amina y el fosgeno en la mezcla de reacción en el correspondiente componente de isocianato y cloruro de hidrógeno, proporcionando así una corriente de isocianato líquido que comprende el componente de isocianato, fosgeno y cloruro de hidrógeno;

35 • eliminar al menos parte del fosgeno y al menos parte del cloruro de hidrógeno de la corriente de isocianato líquido como una corriente de gas eliminada;

• opcionalmente, condensar parcialmente la corriente de gas eliminada proporcionando una mezcla intermedia líquida y una corriente de gas que proviene de la etapa de condensación parcial;

40 • opcionalmente, destilar y/o desorber y/o lavar con un disolvente la corriente de gas procedente de la etapa de condensación parcial y/o la mezcla intermedia líquida para proporcionar una mezcla de ventilación gaseosa que comprende cloruro de hidrógeno y fosgeno;

45 • proporcionar una corriente de gas inicial que comprende fosgeno y cloruro de hidrógeno, que es la corriente de gas eliminada o que es la corriente de gas que proviene de la etapa de condensación parcial o que es la mezcla de ventilación gaseosa, o una combinación de las mismas;

50 • extraer el fosgeno de la corriente de gas inicial de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el segundo compuesto gaseoso es HCl, proporcionando una segunda corriente de gas empobrecida en fosgeno y un extractante enriquecido con fosgeno.
- 15.** Proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la mezcla de reacción de una amina y fosgeno comprende además un disolvente seleccionado del grupo que consiste en monoclorobenceno, diclorobenceno, ciclohexano y tolueno.
- 55 **16.** Proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el extractante enriquecido con fosgeno se usa como parte de la fuente de fosgeno en la mezcla de reacción para convertir al menos parcialmente la amina y el compuesto de fosgeno en el componente de isocianato correspondiente y cloruro de hidrógeno.
- 60 **17.** Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en el que la segunda corriente líquida enriquecida en fosgeno se mezcla con la mezcla intermedia líquida.

Figura 1

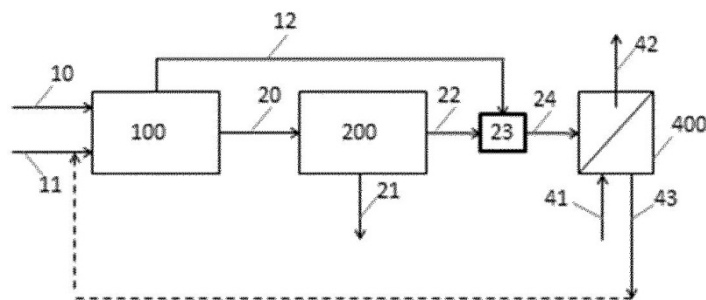


Figura 2

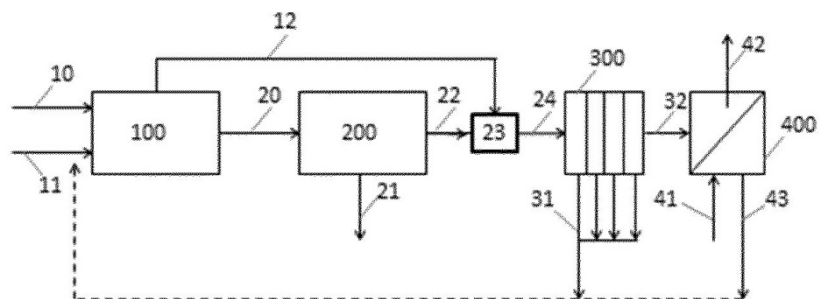


Figura 3

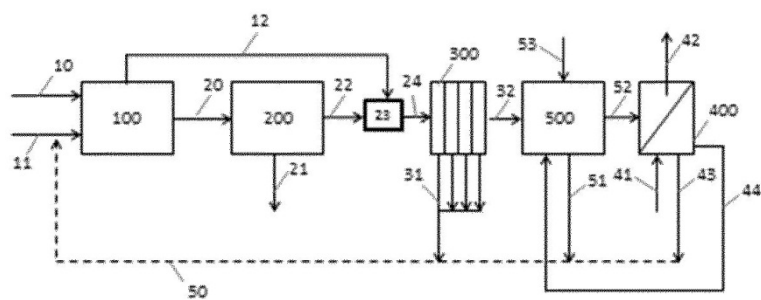


Figura 4

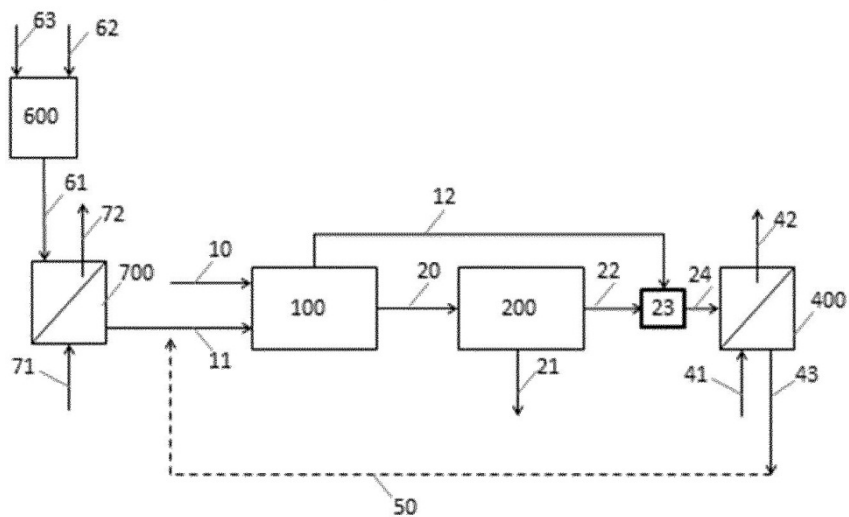


Figura 5

