

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 951 159**

51 Int. Cl.:

C07C 263/20 (2006.01)

C07C 265/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2018** **PCT/EP2018/082529**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2019** **WO19115213**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2018** **E 18804638 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2023** **EP 3697756**

54 Título: **Una instalación y un procedimiento de purificación de un monómero isomérico, tal como diisocianato de 4,4'-metilendifenilo, a partir de una mezcla cruda**

30 Prioridad:

14.12.2017 EP 17207511

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

18.10.2023

73 Titular/es:

SULZER MANAGEMENT AG (100.0%)
Neuwiesenstrasse 15
8401 Winterthur, CH

72 Inventor/es:

FAESSLER, PETER;
STEPANSKI, MANFRED y
JANSEN, HALBE

74 Agente/Representante:

MENDIGUTÍA GÓMEZ, María Manuela

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 951 159 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

Una instalación y un procedimiento de purificación de un monómero isomérico, tal como diisocianato de 4,4'-metilendifenilo, a partir de una mezcla cruda

La presente invención se refiere a una instalación para la preparación de un monómero isomérico purificado a partir de una mezcla de diferentes monómeros isoméricos y en particular a una instalación para la preparación de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo purificado a partir de una mezcla cruda de diisocianato de metilendifenilo que incluye entre otros diferentes isómeros de diisocianato de metilendifenilo, a saber, diisocianato de 4,4'-metilendifenilo y al menos uno de entre diisocianato de 2,2'-metilendifenilo y diisocianato de 2,4'-metilendifenilo, así como dímeros de diisocianato de metilendifenilo, oligómeros de diisocianato de metilendifenilo, polímeros de diisocianato de metilendifenilo y compuestos ligeros, tales como diclorobenceno. Además, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un monómero isomérico purificado a partir de una mezcla cruda que incluye diferentes monómeros isoméricos así como dímeros, oligómeros y polímeros de los mismos y en particular a un procedimiento de purificación de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo a partir de una mezcla cruda de diisocianato de metilendifenilo que incluye diferentes isómeros, dímeros, oligómeros y polímeros de diisocianato de metilendifenilo, que contiene diisocianato de 4,4'-metilendifenilo y al menos uno de diisocianato de 2,2'-metilendifenilo y diisocianato de 2,4'-metilendifenilo, en el que el proceso se realiza en la instalación antes mencionada.

El diisocianato de metilendifenilo, que se abrevia como MDI, existe en forma de tres isómeros, a saber, en forma de diisocianato de 2,2'-metilendifenilo, en forma de diisocianato de 2,4'-metilendifenilo y en forma de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo, el diisocianato de 4,4'-metilendifenilo es, con mucho, el más utilizado de estos tres isómeros. En particular, el diisocianato de 4,4'-metilendifenilo es un compuesto importante para producir poliuretanos rígidos. Más específicamente, los poliuretanos rígidos se preparan a partir de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo mezclado con uno o más polioles y, opcionalmente, un agente de expansión. Los poliuretanos rígidos son, a su vez, debido a sus excelentes propiedades de aislamiento térmico, materiales importantes que se utilizan, por ejemplo, en congeladores, frigoríficos y edificios.

En la actualidad, el diisocianato de metilendifenilo se produce mediante la fosgenación de diaminas de metilendifenilo. Más específicamente, el diisocianato de metilendifenilo a menudo se produce con un procedimiento que comprende las siguientes etapas: i) formar diaminas de metilendifenilo y poliaminas de la serie de difenilmetano haciendo reaccionar anilina y formaldehído en presencia de un catalizador ácido, y b) fosgenar las diaminas de metilendifenilo y poliaminas de la serie de difenilmetano para producir una mezcla de isómeros de MDI y MDI polimérico. Posteriormente, la mezcla cruda obtenida de diisocianato de metilendifenilo que incluye, entre otros, los isómeros de MDI, dímeros de MDI, oligómeros de MDI, polímeros de MDI y compuestos ligeros, como el diclorobenceno (que posteriormente se abrevia como "mezcla cruda de MDI"), se purifica a fin de obtener el isómero de MDI purificado deseado, tal como en particular para obtener diisocianato de 4,4'-metilendifenilo purificado.

Un procedimiento típico para purificar una mezcla cruda de MDI es una destilación realizada con dos o más columnas de destilación. En la primera columna, que suele denominarse columna de destilación de MDI crudo, la mezcla cruda de MDI se separa en una fracción inferior rica en MDI polimérico y una fracción superior rica en 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI. La fracción superior que es rica en 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI se alimenta a una segunda columna, que usualmente se denomina columna de destilación de isómeros, en la que la mezcla se separa en una fracción inferior rica en MDI polimérico y dímeros de MDI, una fracción media inferior rica en 4,4'-MDI, una fracción media superior rica en 2,4'-MDI y 2,2'-MDI y una fracción superior rica en compuestos ligeros, como el diclorobenceno.

También es conocido el hecho de realizar una cristalización en estado fundido con la fracción rica en 4,4'-MDI obtenida en la segunda columna de destilación de isómeros, para aumentar el contenido de 4,4'-MDI de, digamos, 95% a más de 99% en peso.

El documento de patente US 4.189.354 divulga un proceso para la producción de isómeros de MDI que tienen un contenido ajustado de compuestos de cloro que comprende las etapas de: (a) someter una mezcla de MDI a una primera etapa de destilación mediante la cual se obtienen isómeros de MDI como producto superior, (b) someter el producto superior a una segunda etapa de destilación usando una relación de reciclamiento de 0,1 a 10 y en el que del 0,5 al 10% en peso de la alimentación a dicha segunda etapa de destilación se elimina como producto de sumidero, (c) someter el producto superior de la segunda etapa de destilación a una tercera etapa de destilación mediante la cual se liberan impurezas fácilmente volátiles, y (d) elaborar el producto de sumidero de dicha tercera etapa de destilación para obtener 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenil metano purificado.

Sin embargo, una desventaja importante de los procedimientos de purificación de isómeros de MDI mencionados anteriormente que requieren una pluralidad de columnas de destilación es que son costosos de operar y requieren una instalación muy compleja. Además, los procedimientos de purificación de isómeros de MDI que

utilizan cristalización en estado fundido tienen la desventaja de que la cristalización en estado fundido no reduce significativamente el contenido de dímeros de MDI. Sin embargo, un alto contenido de dímero de MDI afecta negativamente a la cristalización en estado fundido debido a varias razones. En primer lugar, el alto contenido de dímero de MDI provoca la formación de cristales muy finos que conducen a un licor turbio durante la cristalización. En segundo lugar, el alto contenido de dímero de MDI afecta la velocidad de crecimiento adicional y el tamaño del MDI monomérico, lo que tiene un impacto en la calidad del producto final. Un alto contenido de dímero de MDI de más de 200 ppm también puede afectar a las instalaciones de destilación, ya que un contenido tan alto de dímero de MDI conduce a la obstrucción, por ejemplo, en el condensador, que por lo tanto es difícil de limpiar.

En vista de esto, el objeto subyacente de la presente invención es proporcionar una instalación y un procedimiento para la preparación de un monómero isomérico purificado a partir de una mezcla cruda de MDI, que conduzca a una concentración reducida de dímero de MDI en el producto purificado y que pueda operar con costos de operación comparativamente bajos.

De acuerdo con la presente invención, este objeto se satisface proporcionando una instalación para la preparación de un monómero isomérico de diisocianato de metilendifenilo purificado a partir de una mezcla de diferentes monómeros isoméricos, en la que la instalación comprende un aparato de destilación, que comprende:

- a) una columna de destilación que incluye un empaque estructurado,
- b) una fuente para una mezcla de diferentes monómeros isoméricos de diisocianato de metilendifenilo,
- c) un evaporador,
- d) un condensador de vapor superior,
- e) opcionalmente, un sistema de vacío superior y
- f) un sistema de reflujo controlado por flujo, en el que el condensador de vapor superior comprende una disposición de carcasa y tubo y está realizado preferentemente a fin de subenfriar directamente el condensado a menos de 47 °C y en el que el sistema de reflujo controlado por flujo comprende un calentador, que se realiza preferentemente a fin de recalentar una corriente parcial del condensado formado en el condensador de vapor superior hasta 190 °C.

Esta solución se basa en el hallazgo de que, mediante la combinación de las medidas antes mencionadas, la concentración de dímero en el producto superior condensado se reduce significativamente y, en particular, se reduce a menos de 200 ppm. Esto se logra en particular realizando la condensación del vapor superior para subenfriar directamente el condensado a menos de 47 °C. Se ha descubierto que esto reduce la formación de dímeros. Debido al bajo contenido de dímero de MDI, se evita de forma fiable un ensuciamiento en el condensador, que está configurado como condensador de carcasa y tubo, de modo que el condensador se puede limpiar fácilmente. Además, debido al bajo contenido de dímero, el producto superior condensado es el material de partida ideal para una purificación adicional en un aparato de cristalización dinámica posterior, como un aparato de cristalización en suspensión o de película descendente, preferentemente un aparato de cristalización en suspensión, porque —debido al bajo contenido de dímero— se evita de manera fiable la formación de cristales muy finos que conducen a un licor turbio durante la cristalización y que afectan aún más la velocidad de crecimiento y el tamaño del MDI monomérico que tiene un impacto en la calidad del producto final.

Dado que una corriente parcial del condensado, que se devuelve a la columna de destilación a través del sistema de reflujo controlado por flujo, se calienta a una temperatura de hasta 190 °C, se evita de forma fiable una precipitación de dímero en el líquido de reflujo. Tal precipitación de dímeros en el líquido de reflujo conduciría a una obstrucción de las aberturas de distribución. Además, el calentamiento de la corriente parcial del condensado formado en el condensador de vapor superior, que se devuelve a la columna de destilación a través del sistema de reflujo controlado por flujo, a una temperatura de hasta 190 °C evita de forma fiable una condensación de vapor en la columna de destilación debido a la entrada de líquido frío y, de este modo, evita una gran pérdida de energía y permite una alta tasa de reflujo. Una alta tasa de reflujo tiene un impacto positivo en las aberturas del distribuidor, porque las aberturas no tienen que ser muy pequeñas y, por lo tanto, el riesgo de bloquearlas con precipitados, como el dímero de MDI, se reduce significativamente. Además, el calentamiento de la corriente parcial del condensado formado en el condensador de vapor superior, que se retroalimenta a la columna de destilación a través del sistema de reflujo controlado por flujo, a una temperatura de hasta 190 °C, aumenta la tasa de reflujo admisible.

En conjunto, la instalación y el proceso de acuerdo con la presente invención permiten obtener como producto superior condensado de la columna de destilación, es decir, como condensado o fase condensada, respectivamente, después de la columna de destilación, un monómero isomérico de diisocianato de metilendifenilo purificado con un bajo contenido de dímero de MDI, como diisocianato de 4,4'-metilendifenilo purificado que tiene, por ejemplo, las siguientes características:

- i) un contenido de dímero de menos de 200 ppm, preferentemente de 150 ppm como máximo, más preferentemente de 100 ppm como máximo, aún más preferentemente de 70 ppm como máximo y lo más

preferentemente de 60 ppm como máximo, y/o

ii) un contenido de diisocianato de metilendifenilo polimérico de 2000 ppm como máximo, preferentemente de 1500 ppm como máximo, más preferentemente de 1000 ppm como máximo y lo más preferentemente de 800 ppm como máximo, y/o

iii) un color de 100 APHA como máximo, preferentemente un color de 50 APHA como máximo, más preferentemente un color de 40 APHA como máximo, y/o

iv) un contenido de cloruro hidrolizable de 10 a 150 ppm, preferentemente de 30 a 90 ppm, más preferentemente de 50 a 80 ppm y lo más preferentemente de 65 a 75 ppm, y/o

v) un contenido de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo del 88 al 96% en peso, preferentemente del 90 al 95% en peso y más preferentemente del 92 al 94% en peso.

Mientras que el contenido de dímero se determina, por ejemplo, mediante espectroscopia FTIR de conformidad con ASTM D8036, el contenido de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo se determina, por ejemplo, mediante análisis HPLC-UV de conformidad con ASTM D7252, el contenido de cloruro hidrolizable se determina, por ejemplo, mediante medición de la acidez del HCl mediante determinación argentométrica de conformidad con ASTM D5523 y el color APHA se mide, por ejemplo, de conformidad con la escala visual de Color ASTM D1209 APHA/Pt-Co o de conformidad con el procedimiento instrumental ASTM D5386.

Preferentemente, la fase condensada cumple al menos dos, más preferentemente al menos tres, aún más preferentemente al menos cuatro como máximo preferentemente todos los criterios i) a v) mencionados anteriormente.

Finalmente, la instalación de acuerdo con la presente invención requiere menos costos de operación que una instalación de purificación clásica que comprende dos o más columnas de destilación.

De acuerdo con una realización preferente particular de la presente invención, la instalación de acuerdo con la presente invención no comprende ninguna columna de destilación adicional a la descrita anteriormente, es decir, preferentemente la instalación de acuerdo con la presente invención solo comprende una columna de destilación. En particular, la instalación de la presente invención preferentemente no contiene una columna de destilación de isómeros.

De acuerdo con otra realización particular preferente de la presente invención, la instalación de acuerdo con la presente invención además comprende aguas abajo del aparato de destilación un aparato de cristalización dinámica. Preferentemente, el aparato de cristalización dinámica es un aparato de cristalización de película descendente o un aparato de cristalización en suspensión. Más preferentemente, el aparato de cristalización dinámica es un aparato de cristalización en suspensión. El aparato de cristalización dinámica está conectado con el aparato de destilación preferentemente de modo que una corriente parcial principal del líquido condensado y subenfriado obtenido en el condensador de vapor superior, que se extrae del condensador de vapor superior y, por lo tanto, del aparato de destilación, se alimenta posteriormente como alimentación de líquido en el aparato de cristalización en suspensión. Esto permite purificar más el isómero objetivo, como en particular el diisocianato de 4,4'-metilendifenilo. Además de conducir a un producto con un contenido de dímero reducido, esta realización requiere aún menos costos de operación que una instalación de purificación clásica que comprende dos o más columnas de destilación.

Preferentemente, el aparato de cristalización en suspensión además comprende un aparato de columna de lavado. Esto permite una separación eficaz de los cristales de monómero isomérico purificado del licor madre.

Por ejemplo, el aparato de columna de lavado puede comprender:

- un recipiente cilíndrico, en el que el recipiente cilíndrico comprende:
- un pistón con una cabeza de pistón y un vástago de pistón, en el que el pistón está dispuesto con movimiento alternativo en el recipiente cilíndrico, en el que el pistón limita por debajo de la cabeza de pistón una cámara de lavado dentro del recipiente cilíndrico y en el que la cabeza de pistón comprende al menos un medio de filtro,
- una entrada para suministrar una mezcla de suspensión de cristales compuesta de cristales y licor madre al recipiente cilíndrico,
- una salida para descargar el licor madre del recipiente cilíndrico,
- una salida para descargar cristales y/o masa fundida de cristales del recipiente cilíndrico,
- un conducto de circulación para la circulación de masa fundida dispuesto fuera del recipiente cilíndrico, que está en comunicación con la cámara de lavado,
- un medio dispuesto en la cámara de lavado para restringir el movimiento del lecho de cristal que ha sido compactado en la cámara de lavado por el pistón y para dirigir el líquido de lavado que entra en el recipiente cilíndrico desde el conducto de circulación para distribuirlo homogéneamente por toda la sección transversal del recipiente cilíndrico, en el que los medios son preferentemente un rascador rotativo o una rejilla estática.

En aras de la clarificación, se hace notar que la entrada para suministrar una mezcla de suspensión de cristales compuesta de cristales y licor madre al recipiente cilíndrico puede ser una línea, que está directamente conectada a la carcasa del recipiente cilíndrico, o la entrada puede ser dentro del vástago de pistón, que desemboca en el extremo del vástago de pistón que termina en la cabeza de pistón.

Como se ha expuesto anteriormente, la instalación de acuerdo con la presente invención es particularmente adecuada para purificar 4,4'-MDI a partir de una mezcla cruda de MDI. Por lo tanto, la fuente para la mezcla de diferentes monómeros isoméricos es preferentemente una fuente para una mezcla de diferentes isómeros de diisocianato de metilendifenilo, que comprende diisocianato de 4,4'-metilendifenilo y al menos uno de diisocianato de 2,2'-metilendifenilo, diisocianato de 2,4'-metilendifenilo, así como dímeros de MDI, oligómeros de MDI, polímeros de MDI y compuestos ligeros. Por consiguiente, se prefiere que la fuente para la mezcla de diferentes monómeros isoméricos comprenda diisocianato de 4,4'-metilendifenilo y al menos uno de diisocianato de 2,2'-metilendifenilo, diisocianato de 2,4'-metilendifenilo y oligómeros de los mismos. El oligómero comprende preferentemente 3 o más anillos, como de 3 a 5 anillos. Por ejemplo, la fuente para la mezcla de diferentes monómeros isoméricos puede ser un reactor, tren de reactores, sistema o instalación para fosgenar diaminas de metilendifenilo.

Por ejemplo, la mezcla cruda de MDI puede comprender de 30 a 70% en peso, preferentemente de 40 a 60% en peso y más preferentemente de 52 a 58% en peso de 4,4'-MDI, de 0,5 a 10% en peso, preferentemente de 1 a 7% en peso y más preferentemente de 3 a 5% en peso de 2,4'-MDI, de 0,01 a 1% en peso, preferentemente de 0,05 a 0,2% en peso y más preferentemente de 0,075 a 0,125% en peso de 2,2'-MDI, de 0,1 a 10% en peso, preferentemente de 0,5 a 2% en peso y más preferentemente de 0,75 a 1,25% en peso de dímeros de MDI y de 10 a 70% en peso, preferentemente de 20 a 60% en peso y más preferentemente de 30 a 50% en peso de oligómeros de MDI que comprenden 3 o más anillos.

Una característica particularmente importante de la presente invención es incorporar el condensador de vapor superior como una disposición de carcasa y tubo para subenfriar directamente el condensado a menos de 47 °C. Esta es una de las principales medidas que aseguran un bajo contenido de dímero de menos de 200 ppm en el monómero isomérico purificado. Preferentemente, el condensador de vapor superior se realiza como una disposición de carcasa y tubo y para subenfriar directamente el condensado a menos de 46 °C, más preferentemente a 45 °C como máximo y lo más preferentemente a 42 °C como máximo.

En un desarrollo adicional de la idea de la presente invención, se sugiere que el evaporador sea un evaporador de película descendente o un evaporador de película delgada y más preferentemente un evaporador de película descendente. En esta realización, el tiempo de residencia promedio del líquido y el vapor es comparablemente bajo en el evaporador, lo que reduce o incluso evita por completo la formación de dímeros en el evaporador. Preferentemente, el evaporador está dispuesto fuera de la columna de destilación y más preferentemente entre la fuente para la mezcla de diferentes monómeros isoméricos y la columna de destilación.

De acuerdo con una realización particular preferente adicional de la presente invención, el empaque estructurado tiene un área de superficie específica de 100 a 750 m²/m³, preferentemente de 150 a 350 m²/m³, más preferentemente de 200 a 300 m²/m³ y lo más preferentemente de 225 a 275 m²/m³. Esto conduce a una transferencia de calor y masa particularmente eficientes entre la fase líquida descendente y la fase gaseosa ascendente y, por lo tanto, a una eliminación completa o al menos casi completa de los dímeros del gas ascendente, ya que el líquido descendente elimina eficazmente el dímero. Esto contribuye a un bajo contenido de dímeros en la fracción superior de la columna de destilación y, por lo tanto, también a un bajo contenido de dímeros del líquido que se condensa en el condensador de vapor superior.

Además, se prefiere que la columna de destilación comprenda solo un lecho de empaque estructurado y no más de un lecho de empaque estructurado. La presencia de un lecho de empaque estructurado conduce a un tiempo de residencia promedio más corto del líquido y particularmente del vapor en el empaque estructurado en comparación con la presencia de dos o más lechos de empaque estructurado. Esto se debe al hecho de que, en el caso de dos o más lechos, el tiempo de residencia de vapor y líquido aumenta debido a la resistencia entre la transición de dos lechos.

Una reducción del tiempo de residencia promedio en la columna de destilación contribuye a una reducción de la formación de dímeros en el empaque estructurado y, por lo tanto, a un ensuciamiento reducido en el empaque estructurado y a una mayor seguridad operativa.

Preferentemente, la columna de destilación comprende, encima del empaque estructurado, un distribuidor de salpicaduras de canal abierto. Tal distribuidor de salpicaduras de canal abierto permite una distribución homogénea del líquido sobre la sección transversal del empaque estructurado y permite ajustar con precisión el volumen de líquido distribuido sobre el empaque estructurado para controlar con precisión la relación de reflujo.

El sistema de reflujo controlado por flujo está dispuesto preferentemente aguas abajo del condensador de vapor

superior y particularmente entre el condensador de vapor superior y el distribuidor que está dispuesto por encima del empaque estructurado. Más específicamente, se prefiere que el sistema de reflujo controlado por flujo comprenda una línea que está conectada con una línea de salida del condensador de vapor superior, a través de la cual se extrae el líquido condensado del condensador de vapor superior. A través de esta línea del sistema de reflujo controlado por flujo, una corriente parcial del líquido condensado, que se extrae del condensador de vapor superior, se desvía y se transfiere al distribuidor, que está dispuesto sobre el empaque estructurado. De acuerdo con la presente invención, el sistema de reflujo controlado por flujo además comprende un calentador, a través del cual se puede calentar el líquido de reflujo —en el caso de purificar una mezcla de MDI— a una temperatura de hasta 190 °C y preferentemente de 150 a 180 °C y preferentemente hasta aproximadamente 180 °C. De este modo, se puede evitar de forma fiable un ensuciamiento en el distribuidor.

Además, se prefiere que la instalación comprenda una trampa fría entre el condensador de vapor superior y el sistema de vacío superior.

En un desarrollo adicional de la idea de la presente invención, se sugiere que la columna de destilación comprenda además un sumidero, que tiene un diámetro menor que la sección de la columna de destilación por encima del sumidero. Esto conduce a un tiempo de residencia reducido del líquido en el sumidero y contribuye de este modo a una generación reducida de dímeros en la columna de destilación.

Preferentemente, las diferentes partes de la instalación de acuerdo con la presente invención están conectadas entre sí de la siguiente manera: la fuente para la mezcla de diferentes monómeros isoméricos, como preferentemente para la mezcla cruda de MDI, es a través de una línea en conexión fluida con el evaporador, en el que se evapora la mezcla. A su vez, el evaporador se encuentra a través de una línea en conexión fluida con una entrada de la columna de destilación, estando dispuesta la entrada en el extremo inferior de la columna de destilación. El cabezal de la columna de destilación está a través de una línea en conexión fluida con el condensador de vapor superior, en el que se condensa el vapor. Una línea de salida de líquido condensado dispuesta en el extremo inferior del condensador de vapor superior es a través de una línea en conexión fluida con la entrada del sistema de reflujo controlado por flujo y, por lo tanto, con el calentador del sistema de reflujo controlado por flujo, en el que el extremo inferior del condensador de vapor superior se encuentra a través de una línea diferente, preferentemente más en conexión fluida con la entrada del aparato de cristalización en suspensión opcional. A su vez, el calentador del sistema de reflujo controlado por flujo se encuentra a través de una línea en conexión fluida con el distribuidor dispuesto por encima del empaque estructurado de la columna de destilación. Además, el condensador de vapor superior está provisto de una línea de salida de vapor, que está en conexión fluida con el sistema de vacío superior, que a su vez está a través de una línea en conexión fluida con una entrada en la parte superior de la columna de destilación. Se proporciona una línea de salida adicional en el sumidero de la columna de destilación, que está a través de una línea en conexión fluida con la línea de entrada al evaporador y que además está conectada con una línea de salida para retirar una fracción rica en MDI polimérico de la instalación. El aparato de cristalización en suspensión está provisto de dos líneas de salida, una para extraer la fracción con 4,4'-MDI purificado y otra para extraer la otra fracción.

De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención se relaciona con un proceso para la preparación de un monómero isomérico de diisocianato de metilendifenilo purificado a partir de una mezcla cruda que incluye entre otros diferentes monómeros isoméricos, así como dímeros, oligómeros y polímeros de los mismos, en el que el proceso se realiza en una instalación tal como se describió anteriormente.

Preferentemente, el procedimiento es para preparar diisocianato de 4,4'-metilendifenilo a partir de una mezcla cruda de MDI que incluye, entre otros, diferentes isómeros de diisocianato de metilendifenilo, a saber, diisocianato de 4,4'-metilendifenilo y al menos uno de diisocianato de 2,2'-metilendifenilo, diisocianato de 2,4'-metilendifenilo y dímeros de MDI, oligómeros de MDI, polímeros de MDI y compuestos ligeros.

Además, se prefiere que el condensado se subenfíe en el condensador de vapor superior a 47 °C, preferentemente a menos de 45 °C, más preferentemente a 43 °C como máximo y lo más preferentemente a 42 °C como máximo. Cuanto más se acerca la temperatura de refrigeración a 42 °C, más confiablemente se reduce tanto como sea posible la formación de dímeros en el circuito del condensador de vapor superior y, en particular, se obtiene un líquido condensado con un contenido de dímero de menos de 200 ppm.

En un desarrollo adicional de la idea de la presente invención, se sugiere que la presión en la parte superior de la columna de destilación se ajuste a 2 a 10 mbar (0,2 a 1 kPa) y preferentemente a un máximo de 3 mbar (0,3 kPa). Esto permite mantener de forma fiable la temperatura del pozo de la columna de destilación muy por debajo de los 210 °C, lo que contribuye a minimizar la formación de dímero.

Con el fin de reducir aún más el contenido de dímero en el líquido condensado, se propone establecer el tiempo de residencia promedio del líquido en los tubos del condensador de vapor superior (que en lo sucesivo también se denomina "bucle del condensador de vapor superior") en 30 segundos a 5 min y preferentemente a menos de 1 min. Cuanto menor sea el tiempo de residencia promedio del líquido en el circuito del condensador de vapor

superior, menor será la tendencia a la formación de dímero.

En general, se prefiere particularmente de acuerdo con la presente invención realizar el proceso de tal manera, es decir, operar la instalación de modo que el líquido condensado extraído del condensador de vapor superior
5 tenga un contenido de dímero de menos de 200 ppm, preferentemente de 150 ppm como máximo, más preferentemente 100 ppm como máximo, aún más preferentemente 70 ppm como máximo y lo más preferentemente 60 ppm como máximo.

Preferentemente, la relación de reflujo a condensado se establece en 0,05 a 0,25, preferentemente en 0,10 a 0,20 y lo más preferentemente en aproximadamente 0,15. Una relación diferente de reflujo a condensado conduce a una tendencia a un lavado más eficaz del dímero del vapor ascendente por el líquido descendente en la columna de destilación y, por lo tanto, a una disminución del contenido de dímero.

De acuerdo con otra realización preferente de la presente invención, el líquido condensado extraído del condensador de vapor superior se alimenta posteriormente, es decir, aguas abajo de la columna de destilación, como alimentación líquida a un aparato de cristalización dinámica, preferentemente un aparato de cristalización de película descendente y más preferentemente un aparato de cristalización en suspensión.

Como se indicó anteriormente, el producto superior condensado de la columna de destilación, es decir, la alimentación líquida al aparato de cristalización dinámica, es preferentemente un monómero isomérico con un bajo contenido de dímero de MDI que tiene las siguientes características:

- i) un contenido de dímero de menos de 200 ppm, preferentemente de 150 ppm como máximo, más preferentemente de 100 ppm como máximo, aún más preferentemente de 70 ppm como máximo y lo más preferentemente de 60 ppm como máximo, y/o
- ii) un contenido de diisocianato de metilendifenilo polimérico de 2000 ppm como máximo, preferentemente de 1500 ppm como máximo, más preferentemente de 1000 ppm como máximo y lo más preferentemente de 800 ppm como máximo, y/o
- iii) un color de 100 APHA como máximo, preferentemente un color de 50 APHA como máximo, más preferentemente un color de 40 APHA como máximo, y/o
- iv) un contenido de cloruro hidrolizable de 10 a 150 ppm, preferentemente de 30 a 90 ppm, más preferentemente de 50 a 80 ppm y lo más preferentemente de 65 a 75 ppm, y/o
- v) un contenido de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo del 88 al 96% en peso, preferentemente del 90 al 95% en peso y más preferentemente del 92 al 94% en peso.

Preferentemente, la alimentación de líquido al aparato de cristalización dinámica cumple al menos dos, más preferentemente al menos tres, aún más preferentemente al menos cuatro, como máximo preferentemente, todos los criterios i) a v) mencionados anteriormente.

Además, se prefiere que el líquido refluído se caliente en el sistema de reflujo controlado por flujo, en particular entre aguas abajo del condensador de vapor superior y el distribuidor que está dispuesto sobre el empaque estructurado, a una temperatura de 150 a 190 °C, preferentemente a una temperatura de 150 a 180 °C y más preferentemente a una temperatura de aproximadamente 180 °C. De este modo, se puede evitar de forma fiable un ensuciamiento en el distribuidor.

Durante la cristalización en el aparato de cristalización en suspensión, la alimentación líquida se enfría en la superficie de una zona de cristalización a una temperatura por debajo de la temperatura de congelación de equilibrio del líquido para que se deposite en la superficie una capa de cristal enriquecida en el monómero isomérico a separar y purificar, por lo que se forma un líquido madre que tiene una concentración menor del monómero isomérico a separar y purificar que la alimentación líquida, en el que la alimentación líquida comprende del 88 al 96% en peso, preferentemente del 90 al 95% en peso y más preferentemente del 92 al 94% en peso de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo.

Los cristales formados durante la cristalización se separan del licor madre preferentemente en un aparato de columna de lavado para obtener el monómero isomérico separado y purificado.

De acuerdo con un tercer aspecto, la presente invención se refiere a una composición de diisocianato de metilendifenilo purificada obtenida como producto superior condensado de la columna de destilación, es decir como condensado o fase condensada, respectivamente, después de la columna de destilación, que tiene las siguientes características:

- i) un contenido de dímero de menos de 200 ppm, preferentemente de 150 ppm como máximo, más preferentemente de 100 ppm como máximo, aún más preferentemente de 70 ppm como máximo y lo más preferentemente de 60 ppm como máximo,
- ii) un contenido de diisocianato de metilendifenilo polimérico de 2000 ppm como máximo, preferentemente

de 1500 ppm como máximo, más preferentemente de 1000 ppm como máximo y lo más preferentemente de 800 ppm como máximo,

iii) un color de 100 APHA como máximo, preferentemente un color de 50 APHA como máximo, más preferentemente un color de 40 APHA como máximo,

iv) un contenido de cloruro hidrolizable de 10 a 150 ppm, preferentemente de 30 a 90 ppm, más preferentemente de 50 a 80 ppm y lo más preferentemente de 65 a 75 ppm y

v) un contenido de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo del 88 al 96% en peso, preferentemente del 90 al 95% en peso y más preferentemente del 92 al 94% en peso.

De acuerdo con un cuarto aspecto, la presente invención se relaciona con el diisocianato de 4,4'-metilendifenilo purificado obtenible con el proceso que incluye la etapa de cristalización descrita anteriormente, en el que el diisocianato de 4,4'-metilendifenilo purificado tiene al menos una de las siguientes características y preferentemente todas las características siguientes:

i) un color de 100 APHA como máximo, preferentemente un color de 50 APHA como máximo, más preferentemente un color de 30 APHA como máximo y lo más preferentemente un color de 20 APHA como máximo,

ii) un contenido de cloruro hidrolizable de 100 ppm como máximo, preferentemente de 50 ppm como máximo, más preferentemente de 30 ppm como máximo y lo más preferentemente de 15 ppm como máximo, y

iii) un contenido de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo de más del 98,4% en peso, preferentemente de al menos el 98,5% en peso y más preferentemente de más del 98,6% en peso.

Preferentemente, el diisocianato de 4,4'-metilendifenilo purificado de acuerdo con la presente invención cumple al menos dos y más preferentemente las tres características i) a iii) anteriores.

La invención será explicada con mayor detalle a continuación con referencia a los dibujos, en los que:

La Figura 1 muestra esquemáticamente una instalación para la preparación de 4,4'-MDI purificado a partir de una mezcla cruda de MDI de acuerdo con la presente invención.

La Figura 2 muestra esquemáticamente el aparato de cristalización en suspensión incluido en la instalación que se muestra en la Figura 1.

La Figura 3 muestra esquemáticamente el aparato de columna de lavado del aparato de cristalización en suspensión mostrado en la Figura 2.

La instalación 10 que se muestra en la Figura 1 comprende un aparato de destilación 12, que comprende una fuente 13 para una mezcla cruda de MDI, una columna de destilación 14, un evaporador 16, un condensador de vapor superior 18, un sistema de vacío superior 20 y un sistema de reflujo controlado por flujo 22. El sistema de reflujo controlado por flujo 22 comprende un calentador 23 y la columna de destilación 14 comprende un empaque estructurado 24, sobre el cual está dispuesto un distribuidor de salpicaduras de canal abierto 26. Además, una trampa fría 27 está comprendida entre el condensador de vapor superior 18 y el sistema de vacío superior 20 y una fuente de vacío 28 está incluida en el sistema de vacío superior 20. Además, la instalación 10 comprende aguas abajo del aparato de destilación 12 un aparato de cristalización en suspensión 29.

La fuente 13 para una mezcla de diferentes monómeros isoméricos está conectada a través de la línea de alimentación 30 y la línea 32 con el evaporador 16, que está configurado como evaporador de película descendente. A través de la línea 34, el evaporador de película descendente 16 está conectado con la parte inferior de la columna de destilación 14. La columna de destilación 14 comprende un sumidero 36, que tiene un diámetro menor que la sección de la columna de destilación 14 por encima del sumidero 36. El sumidero 36 está conectado con una línea 37, que se divide en las líneas 37' y 37". Mientras que la línea 37' está conectada con la línea 32 que conduce al evaporador 16, la línea 37" es una línea de salida.

Desde la cabeza de la columna de destilación 14, una línea 38 conduce al condensador de vapor superior 18, que está configurado como evaporador de carcasa y tubo. El extremo inferior del condensador de vapor superior 18 está conectado con una línea de extracción 40, que se divide en una línea de reflujo 42 y una línea 44. Mientras que la línea de reflujo 42 está conectada con el calentador 23 del sistema de reflujo 22 y aguas abajo del mismo con el distribuidor de salpicaduras de canal abierto 26, la línea 44 conduce al aparato de cristalización en suspensión 29. El aparato de cristalización en suspensión 29 tiene dos líneas de salida 46, 48.

El extremo inferior del condensador de vapor superior 18 está conectado además con una línea de vapor 50, a través de la cual se extrae el vapor restante del condensador de vapor superior 18. La línea de vapor 50 conduce a la trampa fría 27, desde la cual se conecta una línea de vacío 52 con la fuente de vacío 28, desde la cual la línea 52 regresa al extremo superior de la columna de destilación 14.

Durante la operación, una mezcla cruda de MDI que incluye diferentes monómeros de MDI isoméricos, como 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI, se alimenta desde la fuente 13 a través de las líneas 30, 32 al evaporador 16, en el que se evapora el líquido. El vapor generado fluye a través de la línea 34 hacia la parte inferior de la columna de destilación 14, en la que asciende a través del empaque estructurado 24. En el empaque estructurado 24, el vapor ascendente está en íntimo contacto con el líquido descendente y el líquido descendente lava una parte importante del dímero formado en el evaporador 16 y la parte inferior de la columna de destilación 14 del vapor ascendente. El vapor se extrae de la cabeza de la columna de destilación 14 a través de la línea 38 y se transporta al condensador de vapor superior 18, en el que el vapor se licua y el condensado se subenfria directamente a aproximadamente 42 °C. Además, la velocidad de flujo del vapor y la tubería entre la cabeza de la columna de destilación 14 y el condensador de vapor superior 18 se ajustan de modo que el tiempo de residencia promedio del vapor dentro del condensador de vapor superior 18 sea de aproximadamente 30 segundos a 5 minutos y preferentemente menos de 1 minuto. Debido al subenfriamiento directo del líquido condensado y al corto tiempo de residencia del vapor en la tubería, solo se forman trazas de dímero en la tubería. Por consiguiente, el líquido condensado extraído del condensador de vapor superior 18 tiene un contenido de dímero de menos de 100 ppm, concretamente de aproximadamente 60 ppm, y una concentración de 4,4'-MDI de aproximadamente 92,5% en peso. Una parte de este líquido condensado se alimenta a través de la línea 44 al aparato de cristalización en suspensión 29 para una mayor purificación, mientras que la parte restante del líquido condensado se devuelve a través de un sistema de reflujo controlado por flujo 22 al distribuidor de salpicaduras de canal abierto 26 de la columna de destilación 14. Este reflujo desciende como líquido o fluido de lavado, respectivamente, a través del empaque estructurado 24. Una fracción rica en MDI polimérico se retira de la columna de destilación 14 a través de la línea 37, de la cual se devuelve una corriente parcial a través de las líneas 37', 32 y 34 a la columna de destilación junto con la alimentación, mientras que la parte restante de la fracción se extrae de la instalación 10 a través de la línea 37".

El líquido condensado se purifica aún más en el aparato de cristalización en suspensión 29 y sale de la instalación a través de la línea de salida 46, mientras que el líquido madre del cristizador se extrae a través de la línea de salida de residuos 48. El producto purificado sale de la instalación a través de la línea de salida de producto 46 tiene un contenido de 4,4'-MDI de al menos 98,5% en peso.

Como se muestra en la Figura 2, el aparato de cristalización en suspensión 29 comprende un cristizador de suspensión 54 y un aparato de columna de lavado 56. El cristizador de suspensión 54 está provisto de un sistema de refrigeración 58, que permite enfriar el cristizador de suspensión 54. El líquido condensado obtenido en el condensador de vapor superior 18 se alimenta a través de la línea 44 a la línea de circulación 60, que conecta la salida en el extremo inferior del cristizador de suspensión 54 y el extremo superior del cristizador de suspensión 54. Una línea de transferencia 62 conduce desde la línea de circulación 60 al aparato de columna de lavado 56. El aparato de columna de lavado 56 comprende un recipiente cilíndrico 63, que está provisto en su extremo inferior con una línea de circulación 64, que a su vez comprende un calentador 66.

Durante la operación, el líquido condensado obtenido en el condensador de vapor superior 18 se alimenta a través de la línea 44 a la línea de circulación 60 y desde esta línea al extremo superior del cristizador de suspensión 54. El cristizador de suspensión 54 se enfría a través del sistema de refrigeración 58 de modo que la mezcla contenida en el mismo tiene una temperatura por debajo de la temperatura de congelación de equilibrio del líquido. Debido a ello, se forman cristales de 4,4'-MDI puro o al menos esencialmente puro en el cristizador de suspensión 54, mientras que el 2,2'-MDI y el 2,4'-MDI permanecen esencialmente en el líquido madre. Una parte de la suspensión de cristales suspendida en el licor madre se descarga continuamente del cristizador de suspensión 54 a través de la línea 60, en el que se introduce la alimentación a través de la línea 44. Una parte de la mezcla formada de este modo se devuelve al cristizador de suspensión 54 a través de la línea 60, mientras que la parte restante de esta corriente se transfiere a través de la línea de transferencia 62 al aparato de columna de lavado 56. Como alternativa a la realización mostrada en las Figuras 2 y 3, la línea de transferencia 62 puede ser una línea que termina dentro del vástago de pistón y desemboca en el extremo del vástago de pistón que termina en la cabeza de pistón. En el recipiente cilíndrico 63 del aparato de columna de lavado 56, los cristales se separan de la suspensión para obtener una fracción de cristal y una fracción de licor madre. Mientras que la fracción de licor madre se retira del aparato de columna de lavado 56 a través de la línea de salida de residuos 46, la fracción de cristal se retira del recipiente cilíndrico 63 del aparato de columna de lavado 56 a la línea de circulación 64 y se guía a través del calentador 66, en el que la fracción de cristal se calienta para asegurar que todos los cristales sean fundidos. Una parte de la fracción de cristal se recircula al recipiente cilíndrico 63, mientras que la parte restante de la fracción de cristal se extrae del aparato de columna de lavado 56 a través de la línea de salida de productos 48.

En la Figura 3 se muestra con mayor detalle el aparato 56 de columna de lavado del aparato 29 de cristalización en suspensión. El aparato de columna de lavado 56 comprende un recipiente cilíndrico 63, en el que un pistón 72 está dispuesto para poder moverse alternativamente en el recipiente cilíndrico 63. El pistón 72 comprende una cabeza de pistón 74 y un vástago de pistón 76, en el que el pistón 72 limita por encima la cabeza de pistón 74 una cámara de lavado 78 dentro del recipiente cilíndrico 63. La cabeza de pistón 74 comprende un medio de filtro 80, que permite que el licor madre fluya a través de la cabeza de pistón 74, cuando el pistón 72 se mueve hacia

abajo, mientras que los cristales no pueden fluir a través de la cabeza de pistón 74. El licor madre pasa por los medios de filtro 80 de la cabeza de pistón 74 y se descargan del recipiente cilíndrico 63 a través de la línea de salida de residuos 46.

- 5 En la parte inferior del recipiente cilíndrico 63 se proporciona un raspador 82, que comprende dos discos giratorios 84.

La línea de circulación 64 está dispuesta en la parte inferior del recipiente cilíndrico 63 debajo del raspador 82. La línea de circulación 64 comprende el calentador 66.

- 10

En operación, la suspensión que incluye los cristales suspendidos en el licor madre se alimenta a través de la línea de transferencia 62 a la cámara de lavado 78 del recipiente cilíndrico 63 del aparato de columna de lavado 29, en el que los cristales se separan del licor madre y se lavan. En el recipiente cilíndrico 63, el pistón 72 se mueve hacia arriba y hacia abajo de manera controlada. Cuando el pistón 72 realiza una carrera de succión, es decir, cuando el pistón se mueve hacia arriba, se introduce una cantidad particular de suspensión desde la línea de transferencia 62 hasta la cámara de lavado 78. Cuando se introduce la cantidad predeterminada de suspensión en la cámara de lavado 78, el pistón 72 se controla para realizar una carrera de compresión, es decir, para moverse hacia abajo, lo que conduce a una compresión o compactación, respectivamente, de la suspensión, ya que la mezcla de suspensión se mueve hacia el raspador 82, en el que una alta resistencia contra el movimiento vertical adicional se somete a la suspensión. Por lo tanto, se forma un lecho de cristal compactado en la parte inferior de la cámara de lavado 78. Durante la carrera de compresión del pistón 72, la mayor parte del licor madre contenido en la mezcla de suspensión de cristales se presiona a través del medio de filtro 80 de la cabeza de pistón 74. y sale del recipiente cilíndrico 63 a través de la línea de salida de residuos 46.

- 25

La parte más inferior del lecho de cristal formado cerca del extremo superior del raspador 82 es triturada por el raspador 82 y presionada por la presión generada a través del pistón 72 movido hacia abajo en la línea de circulación 64, en el que se bombea por medio de una bomba y se calienta a través del calentador 66 a fin de fundir los cristales para generar una masa fundida de cristales. Una parte de la masa fundida de cristales se retira de la instalación a través de la salida de productos 48, en el que el resto de la masa fundida de cristales en circulación se vuelve a introducir en el recipiente cilíndrico 63 a través de la salida de la línea de circulación 64. La masa fundida de cristales o el líquido de lavado, respectivamente, fluye hacia arriba a través del lecho de cristal y desplaza el licor madre que está presente entre los cristales del lecho de cristal y sirve así para lavar el lecho de cristal. De este modo, la masa fundida de cristales actúa de hecho como líquido de lavado. Durante el movimiento ascendente del lecho de cristal y el desplazamiento del licor madre, se forma un frente de lavado en el límite de fase entre la masa fundida de cristales y el licor madre.

- 35

En general, el aparato de columna de lavado 29 conduce a una separación eficaz del licor madre y los cristales y también permite obtener cristales de 4,4'-MDI muy puros debido a un lavado eficaz de los cristales del licor madre antes de descargar los cristales fundidos como producto de la instalación 10.

- 40

Números de referencia

- | | |
|----|--|
| 10 | Instalación |
| 12 | Aparato de destilación |
| 45 | 13 Fuente para una mezcla de diferentes monómeros isoméricos |
| | 14 Columna de destilación |
| | 16 Evaporador |
| | 18 Condensador de vapor superior |
| | 20 Sistema de vacío superior |
| 50 | 22 Sistema de reflujo controlado por flujo |
| | 23 Calentador |
| | 24 Empaque estructurado |
| | 26 Distribuidor de salpicaduras de canal abierto |
| | 27 Trampa fría |
| 55 | 28 Fuente de vacío |
| | 29 Aparato de cristalización en suspensión |
| | 30 Línea de alimentación |
| | 32 Línea |
| | 34 Línea |
| 60 | 36 Sumidero |
| | 37, 37', 37" Líneas |
| | 38 Línea |
| | 40 Línea de retiro |
| | 42 Línea de reflujo |
| 65 | 44 Línea |

	46	Línea de salida de residuos
	48	Línea de salida de productos
	50	Línea de vapor
	52	Línea de vacío
5	54	Cristalizador de suspensión
	56	Aparato de columna de lavado
	58	Sistema de refrigeración
	60	Línea de circulación del cristalizador de suspensión
	62	Línea de transferencia
10	63	Recipiente cilíndrico
	64	Línea de circulación del aparato de columna de lavado
	66	Calentador
	72	Pistón
	74	Cabeza de pistón
15	76	Vástago de pistón
	78	Cámara de lavado
	80	Medios de filtro
	82	Raspador
20	84	Discos giratorios de raspador

REIVINDICACIONES

1. Una instalación para la preparación de un monómero isomérico purificado a partir de una mezcla de diferentes monómeros isoméricos de diisocianato de metilendifenilo, en el que la instalación (10) comprende un aparato de destilación (12), que comprende:
 - a) una columna de destilación (14) que incluye un empaque estructurado (24),
 - b) una fuente (13) para una mezcla de diferentes monómeros isoméricos de diisocianato de metilendifenilo,
 - c) un evaporador (16),
 - d) un condensador de vapor superior (18),
 - e) un sistema de vacío superior (20) y
 - f) un sistema de reflujo controlado por flujo (22),
 en el que el condensador de vapor superior (18) comprende una disposición de carcasa y tubo y está realizado a fin de subenfriar directamente el condensado a menos de 47 °C, y
 en el que el sistema de reflujo controlado por flujo (22) comprende un calentador (23), que está realizado a fin de recalentar una corriente parcial del condensado formado en el condensador de vapor superior (18) hasta 190 °C.
2. La instalación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la instalación (10) no comprende ninguna otra columna de destilación.
3. La instalación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la instalación (10) además comprende aguas abajo del aparato de destilación (12) un aparato de cristalización dinámica, preferentemente un aparato de cristalización de película descendente o un aparato de cristalización en suspensión (29) y más preferentemente un aparato de cristalización en suspensión (29) que incluye un cristizador de suspensión (54).
4. La instalación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la fuente (13) para una mezcla de diferentes monómeros isoméricos comprende diferentes isómeros de diisocianato de metilendifenilo, que comprenden diisocianato de 4,4'-metilendifenilo y al menos uno de diisocianato de 2,2'-metilendifenilo, diisocianato de 2,4'-metilendifenilo, así como dímeros, oligómeros y polímeros de los mismos.
5. La instalación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el condensador de vapor superior (18) está realizado para subenfriar directamente el condensado a menos de 46 °C, preferentemente a 45 °C como máximo y lo más preferentemente a 42 °C como máximo.
6. La instalación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el evaporador (16) es un evaporador de película descendente o un evaporador de película delgada y preferentemente un evaporador de película descendente.
7. Un proceso para la preparación de un diisocianato de metilendifenilo purificado a partir de una mezcla cruda que incluye diferentes monómeros isoméricos de diisocianato de metilendifenilo, así como dímeros, oligómeros y polímeros de los mismos, en el que el proceso se realiza en una instalación (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el procedimiento es para preparar diisocianato de 4,4'-metilendifenilo a partir de una mezcla cruda de diisocianato de metilendifenilo que incluye diferentes isómeros, dímeros, oligómeros y polímeros de diisocianato de metilendifenilo, en el que la mezcla contiene diisocianato de 4,4'-metilendifenilo y al menos uno de diisocianato de 2,2'-metilendifenilo, diisocianato de 2,4'-metilendifenilo y oligómeros de los mismos.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que la presión en la parte superior de la columna de destilación (14) se ajusta de 2 a 10 mbar (0,2 a 1 kPa), preferentemente a un máximo de 3 mbar (0,3 kPa).
10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el tiempo de residencia promedio del líquido en los tubos del condensador de vapor superior (18) se ajusta a 30 segundos a 5 min y preferentemente a menos de 1 min.
11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que el proceso se realiza de modo que el líquido condensado extraído del condensador de vapor superior (18) tenga un contenido de dímero de menos de 200 ppm, preferentemente de 150 ppm como máximo, más preferentemente de 100 ppm como máximo, aún más preferentemente de 70 ppm como máximo y lo más preferentemente de 60 ppm como máximo.

12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que la relación de reflujo a condensado se establece en 0,05 a 0,25, preferentemente en 0,10 a 0,20 y lo más preferentemente en aproximadamente 0,15.
- 5 13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, en el que el condensado extraído del condensador de vapor superior (18) tiene las siguientes características:
- 10 i) un contenido de dímero de menos de 200 ppm, preferentemente de 150 ppm como máximo, más preferentemente de 100 ppm como máximo, aún más preferentemente de 70 ppm como máximo y lo más preferentemente de 60 ppm como máximo, y/o
- 15 ii) un contenido de diisocianato de metilendifenilo polimérico de 2000 ppm como máximo, preferentemente de 1500 ppm como máximo, más preferentemente de 1000 ppm como máximo y lo más preferentemente de 800 ppm como máximo, y/o
- 20 iii) un color de 100 APHA como máximo, preferentemente un color de 50 APHA como máximo, más preferentemente un color de 40 APHA como máximo, y/o
- iv) un contenido de cloruro hidrolizable de 10 a 150 ppm, preferentemente de 30 a 90 ppm, más preferentemente de 50 a 80 ppm y lo más preferentemente de 65 a 75 ppm, y/o
- v) un contenido de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo del 88 al 96% en peso, preferentemente del 90 al 95% en peso y más preferentemente del 92 al 94% en peso,
- en el que preferentemente todos los criterios i) a v)) se cumplen.
14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, en el que el líquido condensado extraído del condensador de vapor superior (18) se alimenta posteriormente como alimentación líquida a un aparato de cristalización dinámica, preferentemente un aparato de cristalización de película descendente o un aparato de cristalización en suspensión (29) y más preferentemente un aparato de cristalización en suspensión (29) que incluye un cristizador de suspensión (54).
15. Una composición purificada de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo, que tiene las siguientes características:
- 20 i) un contenido de dímero de menos de 200 ppm, preferentemente de 150 ppm como máximo, más preferentemente de 100 ppm como máximo, aún más preferentemente de 70 ppm como máximo y lo más preferentemente de 60 ppm como máximo,
- 25 ii) un contenido de diisocianato de metilendifenilo polimérico de 2000 ppm como máximo, preferentemente de 1500 ppm como máximo, más preferentemente de 1000 ppm como máximo y lo más preferentemente de 800 ppm como máximo,
- 30 iii) un color de 100 APHA como máximo, preferentemente un color de 50 APHA como máximo, más preferentemente un color de 40 APHA como máximo,
- 35 iv) un contenido de cloruro hidrolizable de 10 a 150 ppm, preferentemente de 30 a 90 ppm, más preferentemente de 50 a 80 ppm y lo más preferentemente de 65 a 75 ppm, y
- 40 v) un contenido de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo del 88 al 96% en peso, preferentemente del 90 al 95% en peso y más preferentemente del 92 al 94% en peso.

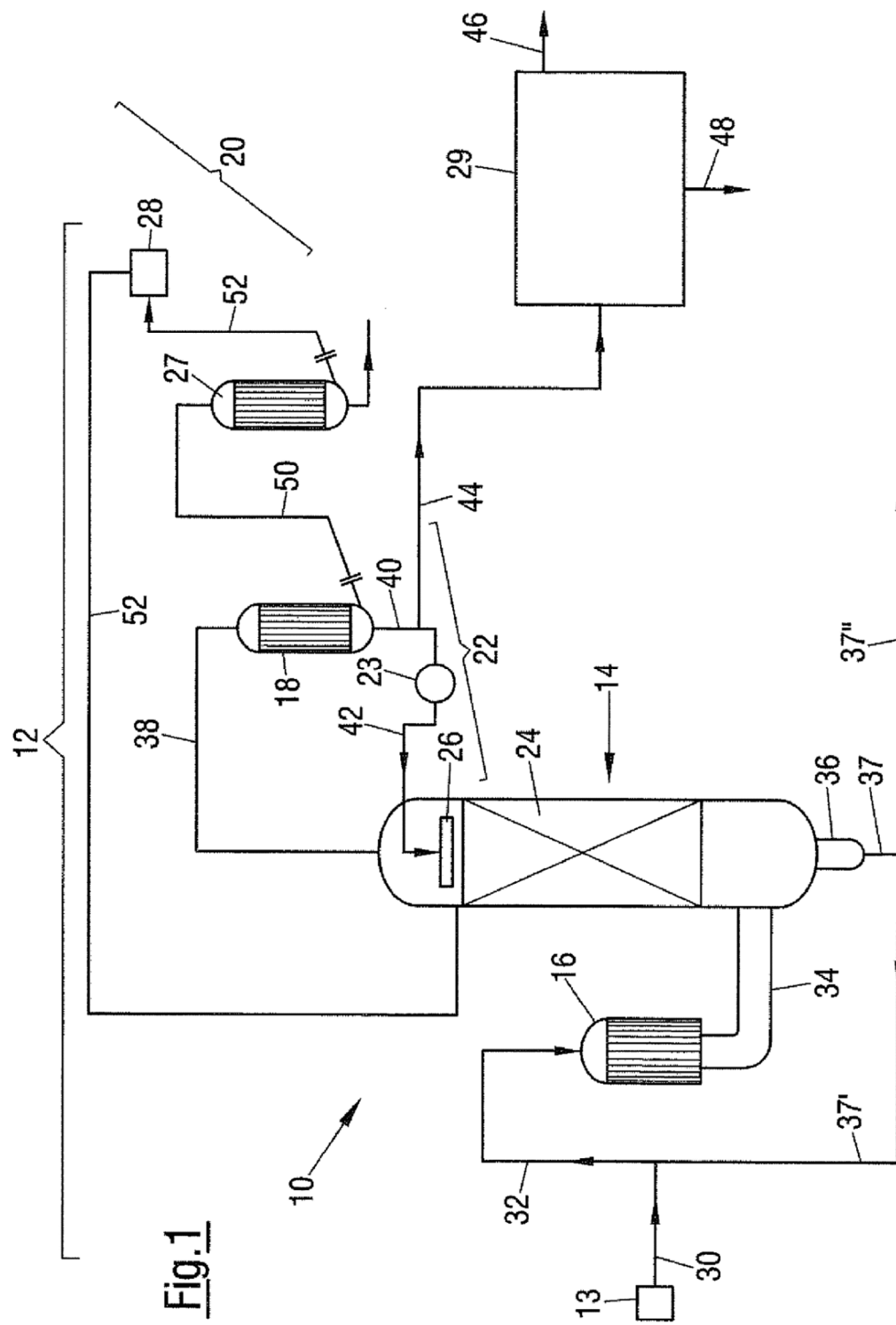


Fig.1

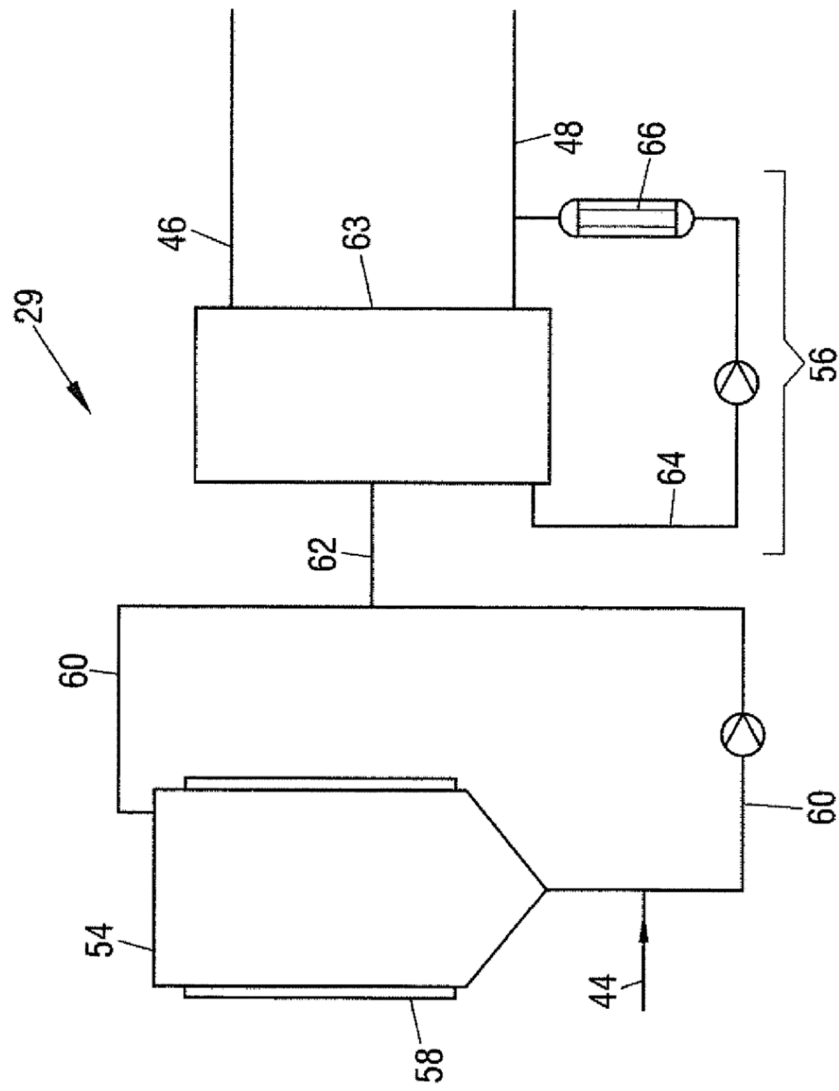


Fig.2

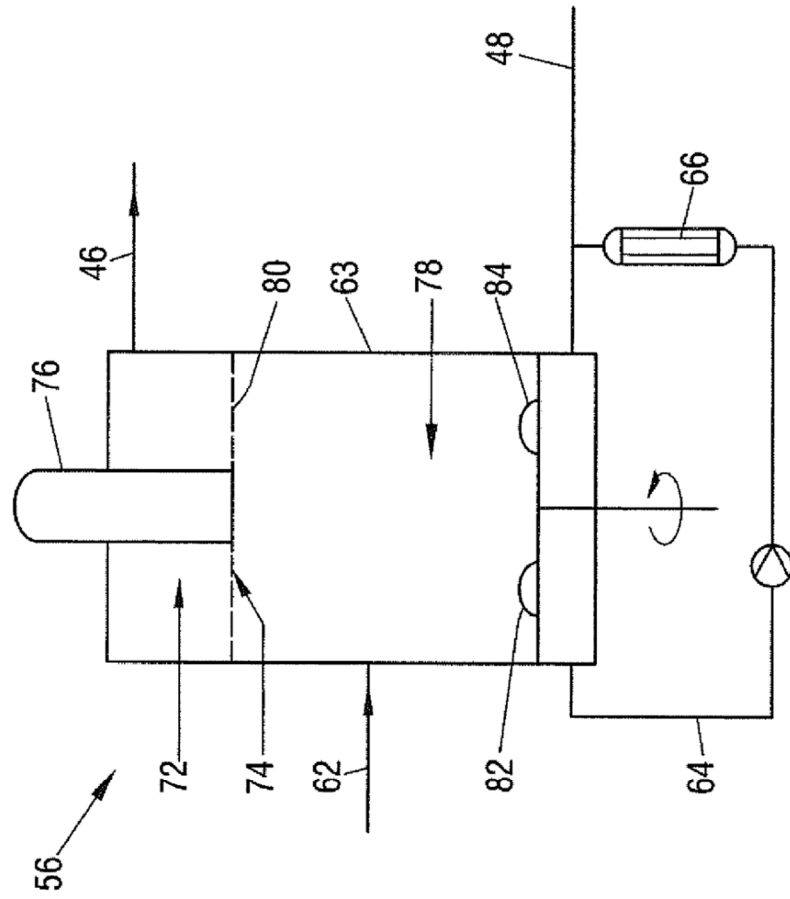


Fig. 3