



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 317 376**

51 Int. Cl.:
C07C 263/10 (2006.01)
C07C 265/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06015211 .3**
96 Fecha de presentación : **21.07.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1754698**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.02.2007**

54 Título: **Procedimiento de fosgenación en fase gaseosa.**

30 Prioridad: **02.08.2005 DE 10 2005 036 870**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2009

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Sanders, Josef;**
Brümmer, Hanno;
Laue, Jörg;
Sojka, Bernd;
Eichmann, Marcus y
Haverkamp, Verena

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 317 376 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fosgenación en fase gaseosa.

5 El objeto de la presente invención es un procedimiento de fosgenación de aminas en fase gaseosa, en el que se usa un tipo especial de intercambiadores de calor para la evaporación de las aminas.

10 En el documento EP-A 0 289 840 se describe un procedimiento de producción de diisocianatos (ciclo)alifáticos por medio de la fosgenación de las correspondientes diaminas (ciclo)alifáticas en fase vapor a 200 hasta 600°C. Se introduce fosgeno en exceso estequiométrico. Las corrientes sobrecalentadas de diamina (ciclo)alifática en fase vapor o de una mezcla de diamina (ciclo)alifática y gas inerte por una parte y de fosgeno por la otra se llevan de forma continua a un cilindro de reacción, donde se mezclan y tiene lugar la reacción. La reacción de fosgenación, exotérmica, se realiza manteniendo una corriente turbulenta.

15 En los documentos EP-A 928 785, EP-A 1 319 655, EP-A 1 555 258, EP-A 1 275 639, EP-A 1 275 640, EP-A 1 403 248 y EP-A 1 526 129 se describen modos especiales de ejecución de esta tecnología, que se refieren no obstante al reactor en sí y al comportamiento de la reacción, sin entrar en detalles en la tecnología de evaporadores, que se emplea en el tratamiento previo de los reactivos.

20 Para calentar y evaporar los reactivos usados (amina y fosgeno) se suelen usar intercambiadores de calor de haz tubular, intercambiadores de calor de placas y evaporadores de película descendente preferiblemente con bomba de circulación. Para sobrecalentar las aminas en fase gaseosa se usan termotanques eléctricos o de aceites conductores de calor. Estos aparatos tienen, sin embargo, la desventaja en este caso de que el grosor de la película de la sustancia presente, relativamente grande, y el transporte de calor influyen desfavorablemente, por lo que se requiere un tiempo de permanencia mayor. Por ello, especialmente durante la evaporación y el sobrecalentamiento de aminas alifáticas, se observa la descomposición parcial con eliminación de amoníaco. Esto no sólo disminuye el rendimiento, sino que también provoca la formación de sedimentos de cloruro de amonio en el reactor y en las tuberías durante la reacción de fosgenación posterior. Los equipos deben por ello limpiarse relativamente a menudo, con lo cual se producen las correspondientes pérdidas de producción.

30 Los microintercambiadores de calor o microevaporadores se han descrito en el documento WO 2005/016512, pero sólo en relación con la eliminación por destilación de compuestos presentes en mezclas líquidas. En el área técnica de la fosgenación en fase gaseosa de aminas a isocianatos, sin embargo, no se han descrito en ningún caso estos aparatos, ni se han indicado sus posibles beneficios.

35 El objetivo de la presente invención es, por lo tanto, el de proporcionar un procedimiento de fosgenación de aminas en fase gaseosa, en el que no aparezcan las desventajas de los intercambiadores de calor o evaporadores convencionales citadas anteriormente.

40 Esto se ha conseguido actualmente por el uso de miliintercambiadores de calor para el calentamiento en fase líquida, evaporación y sobrecalentamiento en fase gaseosa de aminas.

45 El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento de producción de isocianatos por fosgenación de aminas en fase gaseosa, en el que para realizar el calentamiento en fase líquida, la evaporación y/o el sobrecalentamiento en fase gaseosa de las aminas se usan uno o varios intercambiadores de calor con una superficie de transmisión de calor en relación al volumen específico para el lado de las aminas de al menos $1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$, que presentan canales de conducción de la corriente de las aminas, los cuales oscilan entre un diámetro hidráulico de 4.000 y de 10.000 μm .

50 Tales intercambiadores de calor o evaporadores, dependiendo del diámetro de los canales, se conocen también como miliintercambiadores de calor o milieaporadores (para canales de conducción de corriente de diámetro $\geq 1.000 \mu\text{m}$).

55 Estos evaporadores o intercambiadores de calor de acuerdo con la invención poseen para igual rendimiento que los intercambiadores de calor convencionales un volumen más pequeño, por lo que se reduce considerablemente el tiempo de permanencia y con él la carga térmica de las aminas. La evaporación es típicamente de 10 a 100 veces más rápida y por ello el tiempo de permanencia es de 10 a 100 veces más corto que con los sistemas convencionales.

60 Como aminas pueden emplearse en la fosgenación, en principio, todos los compuestos conocidos por los expertos que posean grupos amino primarios. Se prefieren, sin embargo, los compuestos con al menos 2, y se prefieren de 2 ó 3 grupos NH_2 , que pueden estar unidos por enlace alifático, cicloalifático o aromático.

65 Por ejemplo, aminas idóneas son los isómeros puros o la mezcla de isómeros de diaminobenzol, diaminotoluol, diaminodimetilbenzol, diaminonaftaleno, así como de diaminodifenilmetano, y se prefiere la mezcla de 2,4/2,6-diaminotolueno en proporción de isómeros de 80/20 y 65/35 o bien el isómero 2,4-diaminotolueno puro.

Aminas idóneas alifáticas y cicloalifáticas son 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano (HDA), 1,11-diaminoundecano, 1-amino-3,5,5-trimetil-5-aminometilciclohexano (IPDA), 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 4,4'-diaminodiciclohexilpropano-2,2 ó 1,8-diamino-4-(aminometil)octano (triaminononano).

ES 2 317 376 T3

Se prefiere especialmente, sin embargo, diaminas y/o triaminas de los tipos anteriormente citados con grupos amino unidos exclusivamente de modo alifático o cicloalifático, como isoforondiamina (IPDA), hexametilendiamina (HDA), Bis(p-aminociclohexil)metano, (PACM 20) o 1,8-diamino-4-(aminometil)octano (triaminononano).

- 5 El principio fundamental de la fosgenación en fase gaseosa está descrito con todo detalle en los documentos ya mencionados.

En primer lugar se evaporan por separado la amina líquida a fosgenar y el fosgeno, diluidos, dado el caso, con un gas inerte o con los vapores de un medio de disolución inerte, dependiendo del caso, con gas sobrecalentado y
10 seguidamente, de forma continua y de modo típico, se calientan a 200 hasta 600°C, por lo general en un cilindro de reacción sin sus partes móviles y se lleva a cabo la reacción manteniendo una corriente turbulenta. La mezcla gaseosa que abandona de modo continuo el cilindro de reacción se enfría entonces, preferiblemente con ayuda de un medio de disolución líquido inerte, el cual se mantiene a una temperatura superior a la temperatura de descomposición del cloruro de carbamida correspondiente a la amina, produciendo una solución del isocianato correspondiente en este
15 medio de disolución, y se separa, por ejemplo por destilación, el isocianato presente en disolución en el medio de disolución inerte.

Los mili o microintercambiadores de calor idóneos en el marco de la invención son por ejemplo los micro o miliintercambiadores de calor de canales apilados. Si se usan para la evaporación se habla respectivamente de micro o
20 mili evaporadores de canales apilados. Estos se construyen típicamente por capas de discos de metal finos, en los que cada disco presenta un número de canales paralelos para conducir la corriente. Los discos se ordenan por ejemplo en forma de cruz unos con otros, de tal manera que los canales de un disco se encuentran perpendicularmente con respecto a los canales del disco inferior y/o superior. En tal disposición se conducen respectivamente el medio de transmisión de calor y la mezcla de sustancias según el principio de corriente en cruz a través del intercambiador de calor o del
25 evaporador: cada segunda capa es atravesada por el medio de transmisión de calor o por la mezcla de sustancias.

Los discos tienen, por ejemplo, un grosor de 100 a 1.000 μm . Los canales individuales tienen típicamente una longitud cada uno de 0,5 a 400 cm, preferiblemente de 1 a 150 cm.

- 30 Los intercambiadores de calor de canales apilados son idóneos como miliintercambiadores de calor para el procedimiento según la invención.

Independientemente de la geometría de los canales del miliintercambiador (o evaporador) se usa de acuerdo con la presente invención el diámetro hidráulico (D) como medida característica. El diámetro hidráulico se define como el
35 cuádruple del área de la sección transversal (A) dividido entre el perímetro de la sección (P):

$$D = 4 A/P$$

- 40 Tales intercambiadores de calor de canales apilados fueron propuestos por ejemplo por el Centro de Investigación de Karlsruhe y están descritos en *K. Schubert, J. Brandner, M. Fichtner, G. Linder, U. Schygulla y A. Wenka Microstructure devices for applications in thermal and chemicals process engineering, Heat and Transport Phenomena in Microsystems* (Dispositivos de microestructura para aplicaciones en ingeniería de procesos químicos y térmicos, fenómenos de transporte y calor en microsistemas): *Proc Of the Internat. Conf., Banff, Oct. 15-20, 2000*.

En vez del intercambiador de calor o evaporador de canales apilados anteriormente descrito se pueden usar también en el sentido de la presente invención intercambiadores de calor o evaporadores tubulares, que cumplan los criterios
45 definidos anteriormente de superficie de intercambiador de calor en relación al volumen específico y de diámetro hidráulico de los canales para la conducción de corriente de aminas. Por eso, se denominan intercambiadores de calor tubulares de canal.
50

Estos intercambiadores presentan uno o varios tubos paralelos para la conducción de la corriente de aminas ordenados en un emplazamiento de la cubierta en vez de los canales apilados. La parte exterior es atravesada, por ello, por el conductor de calor. Tales intercambiadores de calor tubulares especiales que cumplen los criterios establecidos
55 anteriormente, pueden tener un único o varios tubos de canal ordenados paralelamente unos con otros. La parte exterior de tales intercambiadores de calor tubulares se equipa preferiblemente con una placa deflectora, que mejora las condiciones de la corriente y con ello la transmisión de calor. El medio de conducción de calor puede atravesar la parte exterior tanto a favor como a contracorriente.

- 60 Los tubos de canales usados en tales intercambiadores de calor especiales tienen, como de costumbre, una longitud cada uno de 10 a 400 cm, preferiblemente de 30 a 150 cm. El espesor de la pared del tubo oscila normalmente entre 0,5 y 6 mm.

Los intercambiadores de calor tubulares de este tipo, que cumplan los criterios fundamentales de la invención de superficie de intercambiador de calor en relación al volumen específico y de diámetro hidráulico de los canales
65 para la conducción de corriente de aminas son idóneos en principio como microintercambiadores de calor y como miliintercambiadores de calor para el procedimiento según la invención. Los intercambiadores de calor tubulares preferidos son, sin embargo, los intercambiadores de calor tubulares de milicanales.

ES 2 317 376 T3

Si se usan miliintercambiadores de calor o milieaporadores del tipo anteriormente descrito, por ejemplo en forma de miliintercambiadores de calor de canales apilados o intercambiadores de calor tubulares de milicanales, el diámetro hidráulico de los canales para la conducción de la corriente de aminos será de 1.000 a 10.000 μm , preferiblemente de 2.000 a 5.000 μm .

Al mismo tiempo, es la relación entre la superficie de intercambio de calor y el volumen de los canales de aminos en los miliintercambiadores de calor preferiblemente de $1 \cdot 10^3$ hasta $1 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$, preferiblemente de 1 a $2 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

En los miliintercambiadores de calor de canales apilados presentan también los canales para la conducción del medio de transmisión de calor preferiblemente un diámetro hidráulico de 5 a 10.000 μm , preferiblemente de 5 a 1.000 μm , especialmente preferible de 30 a 500 μm .

Los canales del miliintercambiador de calor para la conducción de las aminos y del medio transmisor de calor pueden adoptar cualquier forma geométrica. La sección del canal puede tener forma de círculo, semicírculo, cuadrado, rectángulo, o triángulo. Preferibles son los canales rectangulares o triangulares y para intercambiadores de calor tubulares de milicanal, también ovalados.

Los canales de conducción de corriente pueden en principio tener elementos internos incorporados. Con ello se aumenta la transmisión de calor en comparación con otros sistemas que no tienen incluidos estos elementos. Estos elementos pueden estar también fijados a los canales. En este caso estos elementos actúan como aletas de transmisión de calor, por lo cual el intercambio de calor se ve más favorecido.

Ejemplo de tales elementos pueden ser las estructuras en capas. Tales estructuras constan de un mínimo de tres capas, donde cada capa de la estructura presenta una gran cantidad de orificios incorporados, que están ordenadas al menos en una hilera longitudinal y los orificios de una capa intermedia se entrecruzan con al menos tres orificios de una capa vecina, y que la sucesión de los orificios entrecruzados crean un canal de corriente en la dirección longitudinal o transversal de las capas. Tales estructuras pueden construirse gracias al uso de planchas metálicas con una sucesión ordenada de orificios en dirección oblicua, como se describe en el documento EP-A 1 284 159. En lugar de planchas con orificios se pueden usar capas con perfil de cresta, como se describen en el documento EP-A1 486 749. Aquí se propone sobre todo la aplicación de perfiles de cresta de dos lados, simétricos, que separan el recinto interior del canal en dos zonas de canal paralelas. Los orificios de las estructuras de planchas o los dientes de la cresta de las estructuras de cresta se ordenan en un ángulo de 5° a 85° , preferiblemente de 30° a 60° en la dirección de la corriente principal. El número de los orificios o de dientes de cresta en una capa de la estructura para obtener una fila de orificios es preferiblemente de al menos 50, especialmente preferible de al menos 200, y muy especialmente preferible de al menos 500.

Un canal de un miliintercambiador de calor relleno de capas estructuradas es especialmente ventajoso en relación con la retromezcla y el perfil de temperaturas, si la relación (L/D) entre la longitud del canal (L) y el diámetro hidráulico del canal (D) es mayor de 10, preferiblemente mayor de 100, y especialmente preferible mayor de 500.

En el uso de estructuras de capa son especialmente idóneos milicanales de sección rectangular u ovalada.

Estos elementos se usan preferiblemente en milieaporadores o miliintercambiadores de calor, por lo que tales dispositivos para calentar, evaporar o sobrecalentar, cuyos canales presentan una conducción de corriente de aminos $\geq 1000 \mu\text{m}$.

Los elementos internos de estructura de capa para tales miliintercambiadores de calor poseen típicamente un espesor de 0,1 a 3,0 mm, preferentemente de 0,5 a 1,5 mm. Los canales, incorporados en las estructuras, tienen típicamente una altura interna de 1 a 10 mm, preferiblemente de 2 a 5 mm, y una anchura de 5 a 50 mm, preferiblemente de 10 a 30 mm.

En los miliintercambiadores de calor de canales apilados no sólo pueden estar organizados de este modo los canales de conducción de corriente de aminos, sino también aquellos canales que conducen el medio de transmisión de calor. Esto puede ser útil para mejorar también el intercambio de calor sobre el lado del transmisor de calor.

Los miliintercambiadores de calor o milieaporadores pueden fabricarse de cualquier material metálico, por ejemplo acero, acero inoxidable, titanio, Hastelloy, Inconel, u otra aleación metálica.

Como medio de transmisión de calor se usan los medios habituales de transmisión de calor, como vapor de agua, agua a presión o aceites conductores del calor.

La temperatura a la que actúan los intercambiadores de calor-calentadores o los intercambiadores de calor-evaporadores usados según los criterios de la invención depende del punto de ebullición de las aminos en fase vapor. El objetivo es, tras pasar por el calentador-intercambiador de calor alcanzar una temperatura ligeramente inferior a la temperatura de ebullición de las aminos y tras pasar por el evaporador conseguir una transferencia total de las aminos que estaban en estado líquido a la fase gaseosa y dado el caso sobrecalentar la amina en fase gaseosa en el mismo o en otro intercambiador de calor. Por ello es conocido que se debe renunciar a realizar un circuito de circulación a

ES 2 317 376 T3

través del aparato, ya que las aminas entran solo una vez en el mismo. Esto tiene la ventaja de que se puede renunciar al volumen del modelo de bombas, que de otro modo sería necesario, y de que se puede seguir reduciendo el tiempo de permanencia en el área de mayores temperaturas. Las condiciones de presión y temperatura exactas son fáciles de calcular mediante experimentos rutinarios, según los expertos.

5

En la evaporación de fosgeno antes de la entrada en el reactor se prefiere una temperatura del fosgeno de 250 a 500°C, especialmente preferida es una temperatura de 280 a 330°C, donde la presión (absoluta) es típicamente de 50 a 2.50 kPa, preferiblemente de 80 a 1.60 kPa.

10

En el procedimiento según la invención es el tiempo de permanencia medio de las aminas en el calentador preferiblemente de 0,001 a 60 s, especialmente preferido de 0,01 a 10 s.

En el procedimiento según la invención es el tiempo de permanencia medio de las aminas en el evaporador preferiblemente de 0,001 a 60 s, especialmente preferido de 0,01 a 10 s.

15

En el procedimiento según la invención es el tiempo de permanencia medio de las aminas en el sobrecalentador de gas preferiblemente de 0,0001 a 10 s, especialmente preferido de 0,0005 a 1 s.

20

En principio, puede realizarse el calentamiento, la evaporación y dado el caso el sobrecalentamiento respectivos en miliintercambiadores de calor o milievaporadores usados bajo aplicación de los criterios de la invención en una o varias etapas, mediante la conexión en paralelo y/o en serie de tales mili y microcomponentes de la estructura. Para un procedimiento de varias etapas se puede efectuar la evaporación también a diferentes niveles de presión y temperatura.

25

Una ventaja del procedimiento según la invención es que debido al corto tiempo de permanencia y por ello a unas cargas integrales de temperatura más reducidas en los mili y microcomponentes estructurales se reduce o se evita una descomposición de las aminas alifáticas sensibles a la temperatura en comparación con los evaporadores convencionales. Además, durante la evaporación aumenta la relación superficie-volumen debido a la formación condicionada geoméricamente de pequeñas burbujas, por lo que es posible una evaporación muy eficaz. Con estas ventajas se consigue un rendimiento mayor y una mejor calidad del producto. Más adelante, durante la reacción de fosgenación posterior, se forma una cantidad inferior de cloruro de amonio, debido a la menor disociación del amoniaco, por lo que la instalación se ensucia más despacio, y por ello pueden alargarse los tiempos de ejecución entre dos paradas por limpieza.

35

Las corrientes de alimentación pueden conducirse también tras abandonar los correspondientes evaporadores sobre elementos internos que permiten una mejor mezcla de los reactivos en el recinto del gas. Se pueden tomar las mismas medidas también en el mismo reactor, para mejorar la mezcla de amina y fosgeno, y con ello proporcionar un comportamiento de la reacción que sea en su mayor parte continuo y sin irregularidades. Ejemplos de tales medidas son el montaje de elementos internos generadores de giro en el conducto de alimentación o un diámetro del tubo de reactor contraíble tras el conducto conjunto de la corriente de fosgeno y amina. Otras medidas apropiadas se pueden encontrar en los registros en el citado estado de la técnica.

40

Las corrientes de alimentación pueden también diluirse con medio diluyente inerte antes de la entrada en el recinto de reacción. El gas inerte preferido para la dilución es el nitrógeno. Otros medios de disolución inertes idóneos, cuyos vapores pueden igualmente usarse para diluir las diaminas son por ejemplo clorobenzol, o-diclorobenzol, xilol, cloronaftaleno, decahidronaftaleno o sus mezclas.

45

La cantidad del gas inerte o del vapor del medio de disolución que dado el caso se usa como medio de dilución no es crítica, pero puede usarse para reducir la temperatura de evaporación de la amina.

50

Durante la fosgenación de diaminas el exceso molar de fosgeno en relación a un grupo amino representa normalmente de 30 a 300%, preferiblemente de 60 a 170%.

55

Los cilindros de reacción idóneos son por ejemplo reactores tubulares sin elementos internos y sin partes móviles en el interior. Los reactores tubulares se fabrican en general con acero, vidrio y acero aleado o esmaltado y presentan una longitud suficiente para posibilitar una reacción completa del fosgeno con la amina bajo las condiciones del procedimiento. Las corrientes de gas se introducen por lo general en el reactor tubular por una terminación de éste, de tal manera que esta introducción pueda realizarse por ejemplo a través de unas boquillas oportunamente situados en una terminación del reactor tubular o a través de una combinación de boquilla y una rendija de anillo entre la boquilla y el tubo de mezcla. El tubo de mezcla se mantiene igualmente en un campo de temperaturas de 200 a 600°C, preferiblemente de 300 a 500°C, de tal manera que dado el caso se pueda mantener esta temperatura por calentamiento del tubo de reacción.

60

La presión en las tuberías de alimentación del recinto de reacción durante la ejecución del procedimiento según la invención es en general de 20 a 3.00 kPa y a la salida del recinto de reacción es de 15 a 2.00 kPa, por lo que hay que preocuparse en conseguir una velocidad de flujo de corriente dentro del recinto de reacción de al menos 3, preferiblemente de al menos 6, y especialmente preferida de 10 a 120 m/s, manteniendo una diferencia de presión apropiada. Bajo estos requisitos imperan en general condiciones turbulentas de corriente dentro del recinto de reacción.

65

ES 2 317 376 T3

Tras la reacción de fosgenación realizada en el recinto de reacción se libera la mezcla gaseosa del isocianato formado, que abandona de modo continuo el recinto de reacción. Esto se puede llevar a cabo, por ejemplo, con ayuda de un medio de disolución inerte, cuya temperatura debe elegirse de tal manera que por un lado sea superior a la temperatura de descomposición del cloruro de carbamida correspondiente al isocianato y, que por otro lado sea inferior a la temperatura de condensación del isocianato y, preferiblemente también, a la de cualquier medio de disolución en forma de vapor usado, dado el caso, como medio de dilución, para que el isocianato y el medio de disolución auxiliar condensen o se disuelvan en el medio de disolución, mientras el exceso de fosgeno, cloruro de hidrógeno, y cualquier gas inerte usado como medio de dilución pase en fase gaseosa la etapa de condensación y a través del medio de disolución. Para la elaboración selectiva de isocianato a partir de la mezcla en fase gaseosa que abandona el recinto de reacción son especialmente idóneos los medios de disolución del tipo de los anteriormente citados, especialmente el diclorobenzol técnico, manteniéndolos a una temperatura de entre 120 y 200°C, preferiblemente de 120 a 170°C. Procedimientos imaginables de condensación selectiva del isocianato formado a partir de la mezcla de gases que abandona el reactor bajo uso de medios de disolución del mismo tipo son, por ejemplo, el paso de la mezcla gaseosa a través del citado medio de disolución o la inyección del medio de disolución (niebla de medio de disolución) en la corriente gaseosa.

La mezcla de gases, que pasa por la etapa de condensación para producir los isocianatos, se libera a continuación del exceso de fosgeno de un modo conocido. Esto se puede llevar a cabo por medio de una trampa de frío, la absorción en un medio de disolución inerte (por ejemplo clorobenzol o diclorobenzol) que se mantenga a una temperatura de -10°C a 8°C o bien por adsorción e hidrólisis en carbón activo. El cloruro de hidrógeno gaseoso que pasa por la etapa de recuperación de fosgeno se puede reciclar de un modo conocido para la recuperación del cloro necesario para la síntesis de fosgeno.

La obtención del isocianato puro se consigue del mejor modo a través de la destilación de la solución de isocianato en el medio de disolución usado para la condensación del isocianato.

Ejemplos

La idoneidad principal del miliintercambiador de calor para la evaporación y el sobrecalentamiento de aminas de un modo cuidadoso se demostró en una planta experimental. Como aminas se usaron 1,6-diaminohexano (HDA), 1-amino-3,5,5-trimetil-5-aminometilciclohexano (IPDA) y 4,4'-diaminodiciclohexilmetano (PACM 20).

Para el calentamiento, la evaporación y el sobrecalentamiento se usaron respectivamente varios miliintercambiadores de calor colocados uno detrás de otro con sus respectivos canales rectangulares para la conducción de corriente. Los canales para la conducción de corriente tenían una altura interior de 3,1 mm, una anchura interior de 18 mm y se rellenaron con una estructura en capa. Este relleno constaba de tres capas con una altura cada una de 1 mm. La longitud total de los canales de cada evaporador fue de 300 mm. La superficie de intercambio de calor (media aritmética entre la superficie de las paredes interiores y las exteriores) por canal fue de 156 cm² y el volumen interior libre fue de 12,8 cm³.

Para el calentamiento se conectaron en serie tres de estos miliintercambiadores de calor a un intercambiador de calor de contracorriente (MIC 1 - MIC 3).

Para la evaporación se conectaron en serie dos de estos miliintercambiadores de calor a un intercambiador de calor de contracorriente (MIC 4 - MIC 5).

Todos los miliaparatos de intercambio de calor tenían un diámetro de cubierta interno de alrededor de 40 mm y fueron equipados con placas deflectoras en el recinto de la cubierta, atravesado por la corriente de aceite conductor de calor.

En el calentamiento se elevó la temperatura de las aminas de 60°C a la temperatura del punto de ebullición, en la primera serie de intercambiadores de calor (MIC 1 - MIC 3) y se evaporaron y sobrecalentaron en la segunda serie de intercambiadores de calor (MIC 4 - MIC 5). En un enfriador conectado posteriormente se condensó la amina, se condujo a la zona inicial del proceso y se bombeó de nuevo al circuito.

Para observar los cambios químicos de las aminas, se analizaron muestras a intervalos regulares por cromatografía de gases y por análisis de amonio.

No se observó en ninguna de las aminas usadas durante el experimento un aumento de presión que se produce en los intercambiadores de calor convencionales por la acumulación de depósitos con el paso del tiempo.

Ejemplo 1

El HDA se calentó a 217°C a una presión de 230 kPa (presión en bar absoluto) en el MIC 1 - MIC 3, precalentado a 224°C y se evaporó y se sobrecalentó a 305°C a una presión de 100 kPa en el MIC 4 - MIC 5, precalentado a 307°C. Para un flujo de bombeo de 20 kg/h, el tiempo de permanencia medio dio 4,7 s en MIC 1 - MIC 3 y 9,4 s en MIC

ES 2 317 376 T3

4 - MIC 5, suponiendo una corriente líquida completa hasta la salida. El tiempo de permanencia real fue claramente inferior a este valor, debido a la vaporización. Tras 80 pasos estadísticos aumentó la concentración de productos secundarios de 170 ppm a 270 ppm.

- 5 Los coeficientes de transferencia de calor que se estimaron fueron: 1.200 a 1.700 W/(m²K) para el calentamiento hasta el punto de ebullición, para un flujo de bombeo de 20 a 40 kg/h, 1.800 W/(m²K) para la evaporación, para un flujo de bombeo de 40 kg/h y de 100 a 500 W/(m²K) para el sobrecalentamiento, para un flujo de bombeo de 5 a 20 kg/h.

10 Ejemplo 2

- 15 El IPDA se calentó a 260°C a una presión de 160 kPa en el MIC 1 - MIC 3, precalentado a 277°C y se evaporó y se sobrecalentó a 302°C a una presión de 100 kPa en el MIC 4 - MIC 5, precalentado a 305°C. Para un flujo de bombeo de 20 kg/h, el tiempo de permanencia medio dio 5,2 s en MIC 1 - MIC 3 y 10,5 s en MIC 4 - MIC 5, suponiendo una corriente líquida completa hasta la salida. El tiempo de permanencia real fue claramente inferior a este valor, debido a la vaporización. Tras 80 pasos estadísticos aumentó la concentración de productos secundarios de 1.300 ppm a 2.200 ppm.

- 20 Los coeficientes de transferencia de calor que se estimaron fueron: 500 a 1.650 W/(m²K) para el calentamiento hasta el punto de ebullición, para un flujo de bombeo de 10 a 110 kg/h, 1.800 W/(m²K) para la evaporación, para un flujo de bombeo de 20 kg/h y de 200 a 300 W/(m²K) para el sobrecalentamiento, para un flujo de bombeo de 10 a 15 kg/h.

Ejemplo 3

- 25 El PACM 20 se calentó a 327°C a una presión de 120 kPa en el MIC 1 - MIC 3, precalentado a 338°C y se evaporó y se sobrecalentó a 335°C a una presión de 100 kPa en el MIC 4 - MIC 5, precalentado a 352°C. Para un flujo de bombeo de 15 kg/h, el tiempo de permanencia medio dio 7,0 s en MIC 1 - MIC 3 y 14,0 s en MIC 4 - MIC 5, suponiendo una corriente líquida completa hasta la salida. El tiempo de permanencia real fue claramente inferior a este valor, debido a la vaporización. Tras 60 pasos estadísticos aumentó la concentración de productos secundarios de 3.900 ppm a 4.400 ppm.

- 30 Los coeficientes de transferencia de calor que se estimaron fueron: 350 a 1.850 W/(m²K) para el calentamiento hasta el punto de ebullición, para un flujo de bombeo de 10 a 100 kg/h, 900 W/(m²K) para la evaporación, para un flujo de bombeo de 15 kg/h y 250 W/(m²K) para el sobrecalentamiento, para un flujo de bombeo de 15 kg/h.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de isocianatos por fosgenación de aminas en fase gaseosa, en el que se usa para calentar el líquido, evaporar y/o sobrecalentar el gas de las aminas uno o varios intercambiadores de calor con una superficie de intercambio de calor en relación al volumen específico por el lado de las aminas de al menos $1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$, que presentan canales para la conducción de la corriente de las aminas, que tienen un diámetro hidráulico de 1.000 a $10.000 \mu\text{m}$.
- 10 2. Procedimiento según reivindicación 1, **caracterizado** porque como intercambiador de calor se usa un miliintercambiador de calor del tipo microintercambiador de canales apilados o intercambiador de calor tubular de milicanales, con unos canales para la conducción de la corriente de amina con un diámetro hidráulico de 2.000 a $5.000 \mu\text{m}$ y una longitud de cada tubo del canal de 10 a 400 cm .
- 15 3. Procedimiento según reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la superficie de intercambio de calor en relación al volumen de los canales de amina es de $1 * 10^3$ a $1 * 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque los canales para la conducción de la corriente y/o los canales o bien el recinto de conducción del medio de transferencia de calor contienen componentes internos.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el tiempo de permanencia medio de las aminas en el calentador y/o evaporador es respectivamente de $0,01$ a 10 s y/o en el sobrecalentador de gases de $0,0005$ a 1 s .
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque las aminas se calientan antes de la entrada en el reactor hasta alcanzar una temperatura de la corriente de aminas de 280 a 350°C a una presión (absoluta) de 80 a 160 kPa .
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el fosgeno se calienta antes de la entrada en el reactor hasta alcanzar una temperatura de la corriente de fosgeno de 280 a 330°C a una presión (absoluta) de 70 a 150 kPa .
- 40 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el exceso molar de fosgeno en relación al grupo amino a fosgenar es de 60 a 170% .
- 45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque como amina se usan isoforondiamina (IPDA), hexametildiamina (HDA), bis(p-aminociclohexil)metano, (PACM 20) o 1,8-diamino-4-(aminometil)octano (triaminononano).
- 50
- 55
- 60
- 65