



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 346 873**

51 Int. Cl.:
C07C 263/20 (2006.01)
C07C 265/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04009786 .7**
96 Fecha de presentación : **24.04.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1475367**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.11.2004**

54 Título: **Procedimiento para destilar una mezcla de isómeros del diisocianatodifenilmetano.**

30 Prioridad: **08.05.2003 DE 103 20 504**
14.01.2004 DE 10 2004 001 872

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.10.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.10.2010

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

72 Inventor/es: **Schal, Hans-Peter, Dr.;**
Wolf, Ulrich y
Thelen, Bernd

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para destilar una mezcla de isómeros del diisocianatodifenilmetano.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la destilación de una mezcla compuesta por 2,2'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano y 4,4'-diisocianatodifenilmetano para la obtención de 4,4'-diisocianatodifenilmetano así como de mezclas de 4,4'- y 2,4'-diisocianatodifenilmetano pobres en 2,2'-diisocianatodifenilmetano.

10 Los isómeros de diisocianatodifenilmetano son componentes de mezclas de poliisocianato del grupo del difenilmetano, que se generan en la fosgenación de condensados de anilina/formaldehído, denominados a continuación también como poliaminopolifenilpolimetanos.

15 La condensación de anilina y formaldehído así como la fosgenación de poliaminopolifenilpolimetano es suficientemente conocida en el estado de la técnica. Después de la fosgenación de poliaminopolifenilpolimetanos, se retira completamente el fosgeno en primer lugar. Se separan entonces los homólogos superiores de diisocianatodifenilmetano (también llamados poliisocianatopolifenilpolimetanos). A continuación, de la mezcla restante de diisocianatodifenilmetanos isoméricos, compuesta principalmente por 2,2'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano y 4,4'-diisocianatodifenilmetano, se separa el 4,4'-diisocianatodifenilmetano puro. Para la separación, son conocidos en el estado de la técnica distintos procedimientos basados en una destilación o cristalización o una combinación de destilación y cristalización.

20 Como ejemplo de la obtención de 4,4'-diisocianatodifenilmetano con ayuda de un procedimiento de cristalización, se cita el documento DE-A-2.322.574. Es desventajoso en los procedimientos de cristalización su alto consumo de energía, ya que debe disponerse de grandes cantidades de energía refrigerante particularmente para altas purzas de 4,4'-diisocianatodifenilmetano.

30 Son un ejemplo de procedimiento de destilación para la separación de 4,4'-diisocianatodifenilmetano los documentos DE-A-2.631.168 y DE-A-2.425.658. El procedimiento describe el procesamiento multietapa de una mezcla de poliisocianatopolifenilpolimetanos hasta isómeros de diisocianatodifenilmetano. Después de una separación por destilación de los isocianatos de alta funcionalidad, es decir, aquellos con más de 2 grupos isocianato por molécula, se introduce la primera corriente de destilación producida por esta etapa, compuesta esencialmente por 2,2'-diisocianatodifenilmetano (a continuación abreviado también como 2,2'-MDI), 2,4'-diisocianatodifenilmetano (a continuación abreviado también como 2,4'-MDI), 4,4'-diisocianatodifenilmetano (a continuación abreviado también como 4,4'-MDI) en una primer columna y se separa en otra corriente de destilación y una corriente de calderín. La corriente de calderín puede representar hasta un 10% en peso de la primera corriente de destilación. La segunda corriente de destilación se fracciona en una segunda columna en una corriente de cabeza, que contiene impurezas volátiles, 2,2'-diisocianatodifenilmetano y 2,4'-diisocianatodifenilmetano, y una corriente de calderín que contiene las proporciones predominantes de 2,4'-MDI y 4,4'-diisocianatodifenilmetano. Esta corriente de calderín se separa en una tercera columna en 4,4'-MDI y una proporción de destilado enriquecida en 2,4'-MDI. En la última etapa de destilación, se destila 4,4'-MDI con un contenido menor de un 2% en peso de 2,4'-MDI.

45 Se describen otros procedimientos para la obtención por destilación de 4,4'-diisocianatodifenilmetano o de mezclas de 4,4'- y 2,4'-diisocianatodifenilmetano en los documentos DE-A-2.933.601 y DE-A-3.145.010. En el documento DE-A-3.145.010, se propone extraer de la mezcla isomérica de diisocianatodifenilmetanos en primer lugar como producto de cabeza 2,2'- y 2,4'-diisocianatodifenilmetano, y como producto de calderín se obtiene 4,4'-MDI liberado en gran medida de isómeros. Este producto de calderín se introduce entonces en una destilación final para liberar de los productos de polimerización que se han formado durante la carga térmica, mientras que el producto de cabeza se introduce en otro procesamiento por destilación.

50 En columnas de destilación ordinarias, se separa la corriente de entrada habitualmente en dos corriente de producto: en un producto de cabeza y un producto de calderín. El fraccionamiento de una corriente multicomponente no tiene por tanto un éxito completo. Pueden realizarse otras separaciones necesarias, por ejemplo, que someten a la corriente de calderín o corriente de cabeza a otra etapa de destilación similar a la primera. Dado el caso, pueden conectarse otras etapas de destilación. En procesos continuos, es necesario a este respecto procurar para cada etapa de destilación una columna propia con los correspondientes evaporadores y condensadores. Por tanto, dicha secuencia de etapas de destilación conduce tanto a un gasto de aparatos considerable como a un gasto de energía considerable. Los costes operativos de dicho procedimiento de destilación multietapa son correspondientemente altos. Además, en el caso de destilación de MDI, se forma un residuo importante compuesto por productos secundarios como, por ejemplo, uretdionas y carbodiimidas por la carga térmica durante varias etapas de destilación, con lo que se reduce la cantidad de producto diana.

65 Es objeto de la presente invención procurar un procedimiento para la destilación de una mezcla de diisocianatodifenilmetanos isoméricos, compuesta al menos por 2,2'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano y 4,4'-diisocianatodifenilmetano, en el que se obtiene 4,4'-diisocianatodifenilmetano con alta pureza de al menos un 98%. El procedimiento de destilación debe necesitar un menor gasto de aparatos así como un menor gasto de energía que el procedimiento de destilación convencional para la separación de diisocianatodifenilmetanos isoméricos.

ES 2 346 873 T3

Es objeto de la invención un procedimiento para la destilación de una mezcla de diisocianatodifenilmetanos isoméricos compuesta por al menos 2,2'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano y 4,4'-diisocianatodifenilmetano, realizándose la destilación en al menos una etapa y utilizándose en al menos una etapa de destilación una columna con pared divisora.

Es conocida la destilación de una mezcla multicomponente en una columna con pared divisora, por ejemplo, por las enseñanzas del documento US 2.471.134. En una columna con pared divisora, se dispone una pared divisora verticalmente en la parte media de la columna. Así, se divide la columna en cuatro zonas: una zona de prefraccionamiento y una zona de fraccionamiento principal en la región de la pared divisora, así como una zona de calderín (zona de salida) y una zona de rectificación (zona de cabeza). En la zona de prefraccionamiento, se alimenta la corriente multicomponente. Se extrae el producto de cabeza de la zona de rectificación, el producto de calderín de la zona de salida. De la zona de fraccionamiento principal se extrae un producto intermedio.

Según el procedimiento según la invención, pueden destilarse mezclas de diisocianatodifenilmetanos (a continuación designadas también como mezclas de partida) con distintas proporciones de 2,2'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano y 4,4'-diisocianatodifenilmetano. Las proporciones de 4,4'-MDI ascienden preferiblemente a 35 a 95% en peso, la suma de 2,2'-MDI y 2,4'-MDI asciende preferiblemente a 5 a 65% en peso. La proporción de 2,2'-MDI asciende preferiblemente a 1 a 10% en peso, referida a 2,4'-MDI.

Preferiblemente, se destilan mezclas que comprenden como máximo un 3,0% en peso de 2,2'-diisocianatodifenilmetano, de 5 a 50% en peso de 2,4'-diisocianatodifenilmetano y de 50 a 95% en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano. Se prefieren especialmente mezclas compuestas por 5 a 25% en peso de 2,4'-MDI y 75 a 95% en peso de 4,4'-MDI.

Además, la mezcla de partida puede contener: clorobenceno y otros compuestos volátiles, por ejemplo, fenilisocianato con una proporción de menos de un 2% en peso, de 0 a 5% en peso de poliisocianatopolifenilmetanos, así como de 0 a 5% en peso de compuestos de mayor peso molecular, que se han generado a causa de la carga térmica.

Se genera una de dichas mezclas de diisocianatodifenilmetanos isoméricos en la fosgenación de poliaminopolifenilpolimetanos, que se preparan mediante condensación de anilina y formaldehído, hasta poliisocianatopolifenilpolimetanos. Después de la fosgenación, que se lleva a cabo preferiblemente en monoclorobenceno (MCB) como disolvente, se retiran completamente en primer lugar por destilación el disolvente y el fosgeno. Se obtiene entonces mediante destilación en una separación polimérica en sí conocida, por ejemplo por el documento DE 2.631.168, una mezcla de poliisocianatopolifenilpolimetanos y diisocianatodifenilmetanos por un lado y una mezcla de los tres isómeros 2,2'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano y 4,4'-diisocianatodifenilmetano además de restos de disolvente y otros productos volátiles como fenilisocianato por otro lado. Esta última sirve como mezcla de partida para el procedimiento según la invención.

La mezcla de partida de diisocianatodifenilmetanos isoméricos se introduce en la columna con pared divisora lateralmente en la región de la pared divisora.

La pared divisora se encuentra en la región media de la columna. La longitud de la pared divisora depende de las condiciones de proceso y de las propiedades de los elementos de intercambio de masa utilizados. Con el uso de un empaquetamiento de malla de, por ejemplo, 500 m²/m³ de superficie específica, la longitud de la pared divisora asciende aprox. a 8 m, es decir 2/3 de la zona de intercambio de masa total se encuentran en la región de la pared divisora. La pared divisora separa la columna en una zona de prefraccionamiento y una zona de fraccionamiento principal.

La corriente de vapor en la zona de prefraccionamiento y la zona de fraccionamiento principal se ajusta correspondientemente a las pérdidas de presión del empaquetamiento. La presión total en las regiones de entrada y salida de la pared divisora es igual para ambas zonas. En caso de que deba suministrarse a una zona más vapor en la región de la pared divisora desde el punto de vista procedimental, pueden elegirse también distintas secciones transversales de la zona de prefraccionamiento y de la zona de fraccionamiento principal. Mediante la correspondiente elección de la sección transversal parcial de ambas zonas, puede optimizarse el proceso.

Son especialmente adecuados como elementos de intercambio de masa los empaquetamientos. Sin embargo, son también utilizables otros elementos conocidos en la técnica de la destilación como, por ejemplo, material de relleno o suelos.

La columna con pared divisora opera con respecto a presión y temperatura en condiciones de proceso similares a una columna de la técnica de destilación convencional. La presión de cabeza se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 1,2 kPa. Según la composición de la mezcla, la temperatura de cabeza asciende preferiblemente a 165 a 200°C. La presión de calderín asciende preferiblemente de 1,1 a 2,0 kPa a temperaturas preferidas de 210 a 225°C.

En la destilación de la mezcla de diisocianatodifenilmetanos isoméricos en la columna con pared divisora, se obtiene como producto de calderín 4,4'-diisocianatodifenilmetano con una pureza isomérica, es decir una pureza referida a los tres isómeros 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI, de al menos un 98% en peso.

ES 2 346 873 T3

En la destilación de una etapa de la mezcla de diisocianatodifenilmetanos isoméricos en la columna con pared divisora, se obtiene preferiblemente como producto de calderín 4,4'-diisocianatodifenilmetano con una pureza de al menos un 98% en peso, como producto de cabeza, dependiendo de la corriente de alimentación, una mezcla compuesta por 2,2'-diisocianatodifenilmetano como máximo a un 60% en peso, 2,4'-diisocianatodifenilmetano de 40 a 80% en peso y 4,4'-diisocianatodifenilmetano hasta un 5% en peso, así como corriente secundaria una mezcla de 2,4'-diisocianatodifenilmetano y 4,4'-diisocianatodifenilmetano con una relación en peso de 85:15 a 15:85.

Se configura con especial preferencia la sección de la pared divisora de modo que en la corriente secundaria se extraiga una mezcla de MDI de 50 a 60% en peso de 2,4'-MDI y de 40 a 50% en peso de 4,4'-MDI. Mediante una distribución de líquido adecuada entre la pared divisora y la zona de rectificación, la concentración de 2,4'-MDI en la corriente secundaria puede influirse dentro amplios límites de 15 a 85% en peso.

La relación de recirculación en la cabeza se ajusta particularmente en el intervalo de 10 a 250, pero se encuentra con especial preferencia en el intervalo de 60 a 120, ascendiendo la corriente de destilado a 1 a 5% en peso, referida a la corriente de alimentación. La corriente de calderín asciende a 60 a 90% en peso, preferiblemente a 75 a 85% en peso de la corriente de alimentación.

Como alternativa, puede efectuarse el procedimiento de destilación según la invención también en dos etapas, llevándose a cabo la primera etapa de destilación en una columna de destilación sin pared divisora y la segunda etapa con columna con pared divisora. A este respecto, se introduce el producto de cabeza de la primera etapa de destilación en la columna con pared divisora de la segunda etapa.

En el procedimiento de dos etapas, se lleva a cabo la segunda etapa de destilación con columna con pared divisora en condiciones comparables al procedimiento de una etapa. La columna con pared divisora opera respecto a presión y temperatura en condiciones de proceso similares a una columna de la técnica de destilación convencional. La presión de cabeza se encuentra en el intervalo de 0,3 a 1,2 kPa. Según la composición de la mezcla, la temperatura de cabeza asciende a 165 a 200°C. La presión de calderín se encuentra en el intervalo de 1,1 a 2,0 kPa a temperaturas de 210 a 225°C. La sección de pared divisora se configura de modo que en la corriente secundaria pueda extraerse preferiblemente una mezcla de MDI de 50 a 60% en peso de 2,4'-MDI y de 40 a 50% en peso de 4,4'-MDI. Mediante una distribución de líquido adecuada entre la pared divisora y la zona de rectificación, la concentración de 2,4'-MDI en la corriente secundaria puede influirse dentro de amplios límites de 15 a 85% en peso. La relación de recirculación en la cabeza se ajusta preferiblemente en el intervalo de 5 a 80, con especial preferencia en el intervalo de 10 a 40, ascendiendo la corriente de destilación a 5-20% en peso, referida a la corriente de alimentación. La corriente de calderín asciende preferiblemente a 7 a 30% en peso, con especial preferencia a 15 a 25% en peso, de la corriente de alimentación.

Para conseguir una pureza aún mayor de 4,4'-MDI, se lleva a cabo en una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, después de la destilación en la columna con pared divisora, una destilación adicional del producto de calderín de la columna con pared divisora en una columna de destilación sin pared divisora. Esta destilación adicional para conseguir una pureza mayor puede utilizar tanto el procedimiento de una etapa con una columna con pared divisora como el procedimiento de dos etapas con una columna de destilación sin pared divisora y una segunda columna de destilación con pared divisora.

En una forma de realización adicional, la destilación de la mezcla de diisocianatodifenilmetanos isoméricos es en dos etapas, utilizándose en cada etapa de destilación una columna con pared divisora. El producto de cabeza de la primera columna con pared divisora se introduce en la segunda columna con pared divisora. Mediante la combinación de las dos columnas con pared divisora, se omiten las etapas de purificación corriente abajo habituales si no en la destilación en una columna de destilación convencional, como se describe anteriormente, para conseguir purezas especialmente altas.

A partir de la primera columna con pared divisora, se extrae 4,4'-MDI utilizable comercialmente preferiblemente con al menos un 98% en peso, con especial preferencia de 98,5 a 99,0% en peso, como corriente secundaria. El producto de cabeza de la primera columna contiene esencialmente el 2,2'-MDI introducido total y está compuesto por una mezcla isomérica de 2,2'-MDI (preferiblemente de 0,5 a 5,0% en peso), 2,4'-MDI (de 29,0 a 55,0% en peso) y 4,4'-MDI (de 40,0 a 70,0% en peso). Además, contiene componentes volátiles introducidos con la alimentación como, por ejemplo, clorobenceno. El fondo contiene predominantemente 4,4'-MDI (de 99,5 a 99,95% en peso) con productos secundarios de alto peso molecular como impurezas que se generan debido a la carga térmica, y menos de un 0,5% en peso de 2,4' MDI.

La primera columna con pared divisora opera respecto a presión y temperatura en condiciones de proceso similares a una columna de la técnica de destilación convencional. La presión de cabeza se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 1,2 kPa. Según la composición de la mezcla, la temperatura de cabeza asciende preferiblemente a 165 a 200°C. La presión de calderín asciende preferiblemente a 1,1 y 2,0 kPa a temperaturas preferiblemente de 210 a 225°C. El líquido de desagüe de la zona de rectificación se proporciona de 50 a 80% en peso a la zona de prefraccionamiento. El 20 a 50% en peso residual se conduce a la zona de rectificación principal. En la corriente secundaria, se extraen de 40 a 80% en peso como corriente de producto.

La segunda columna con pared divisora en esta forma de realización del procedimiento según la invención opera en condiciones comparables a la columna con pared divisora de la segunda etapa del procedimiento de dos etapas

ES 2 346 873 T3

anteriormente descrito con columna de destilación convencional en la primera etapa de destilación. La composición de la corriente de cabeza de esta segunda columna con pared divisora corresponde esencialmente a la composición de la corriente de cabeza de la columna con pared divisora en el procedimiento de una etapa, es decir, como máximo un 60% en peso de 2,2'-MDI, de 40 a 80% en peso de 2,4'-MDI y como máximo un 5% en peso de 4,4'-MDI. La corriente secundaria contiene como máximo un 0,2% en peso de 2,2'-MDI, de 50 a 60% en peso de 2,4'-MDI y de 40 a 50% en peso de 4,4'-MDI. La corriente de calderín está esencialmente exenta de 2,2'-MDI. La concentración de 2,4'-MDI puede ascender hasta un 25% en peso, pero asciende preferiblemente a menos de un 2% en peso. Por tanto, puede usarse también este producto comercialmente.

El uso de al menos una columna con pared divisora para la obtención de 4,4'-MDI de alta pureza (al menos un 98% en peso) o muy alta pureza (al menos un 99% en peso) a partir de una mezcla de los tres diisocianatodifenilmetanos isoméricos posibilita, en comparación con el procedimiento de destilación del estado de la técnica, ahorrar una o dos etapas de destilación. Por tanto, por un lado el gasto de aparatos es considerablemente menor, ya que además de la columna de destilación se ahorran también intercambiadores de calor y canalizaciones y demás adicionales. Por otro lado, se reduce así el gasto de energía en una medida significativa, ya que debe introducirse menos calor. Además, a un número menor de etapas de destilación debido a la menor carga térmica, es menor la proporción de recirculación causada por reacciones de los grupos isocianato.

A continuación, se ilustra detalladamente la invención mediante diagramas y ejemplos.

La Figura 1 muestra un esquema de una primera forma de realización del procedimiento según la invención con una columna con pared divisora.

La Figura 2 muestra un esquema de una segunda forma de realización del procedimiento según la invención en la que en la primera etapa se utiliza una columna de destilación convencional y en la segunda etapa una columna con pared divisora.

La Figura 3 muestra un esquema de otra forma de realización del procedimiento según la invención con dos etapas de destilación, en la que en cada etapa de destilación se utiliza una columna con pared divisora.

En las Figuras, se dota a las columnas de destilación y corrientes iguales o similares con las mismas referencias numéricas.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se lleva a cabo una destilación de una etapa con una columna con pared divisora según la Figura 1. Se alimentan 5,9 kg/h de una mezcla isomérica compuesta por un 0,6% en peso de 2,2'-MDI, un 11,1% en peso de 2,4'-MDI y un 88,3% en peso de 4,4'-MDI a la columna con pared divisora E en la región de la pared divisora. Se extraen de la columna con pared divisora tres corrientes de producto: 0,15 kg/h de corriente de cabeza E-II, compuesta por un 23,5% en peso de 2,2'-MDI, un 75,0% en peso de 2,4'-MDI y un 1,5% en peso de 4,4'-MDI y 0,95 kg/h de corriente secundaria E-IV, compuesta por un 0,05% en peso de 2,2'-MDI, un 54,90% en peso de 2,4'-MDI, un 44,05% en peso de 4,4'-MDI, así como 4,8 kg/h de corriente de calderín E-III con una pureza isomérica de 4,4'-MDI de un 99%. Para elevar la pureza del 4,4'-MDI, puede transferirse la corriente de calderín E-III a una columna de destilación adicional sin pared divisora.

Se utilizan como elementos de intercambio de masa en la columna con pared divisora empaquetamientos de malla con 500 m²/m³ de superficie específica. Se conducen un 67% en peso del líquido a la zona de prefraccionamiento y un 33% en peso a la zona de fraccionamiento principal. La zona de rectificación y la zona de salida poseen respectivamente 8 etapas de separación, la zona de prefraccionamiento y la zona de fraccionamiento principal respectivamente 12 etapas de separación arriba y abajo, entendiéndose por etapas de separación arriba y abajo, aquí y a continuación, las etapas de separación por arriba y por debajo de la introducción de la corriente de alimentación en la zona de prefraccionamiento o la extracción de corriente secundaria de la zona de fraccionamiento principal. La presión de cabeza asciende a 0,6 kPa. La recirculación de la extracción de destilado asciende a 90:1, la recirculación de la extracción de corriente secundaria asciende a 2,6:1.

Ejemplo 2

Se lleva a cabo una destilación de dos etapas con una columna de destilación convencional A en la etapa 1 y una columna con pared divisora F en la etapa 2 según la Figura 2.

Según la Figura 2, se introducen 6,3 kg/h de una mezcla isomérica compuesta por 2,2'-MDI (un 0,6% en peso), 2,4'-MDI (un 11,1% en peso) y 4,4'-MDI (un 88,3% en peso) a la columna de rectificación A (corriente A-I). En la cabeza de la columna de rectificación A, se extraen 1,55 kg/h con un 2,3% en peso de 2,2'-MDI, un 42,0% en peso de 2,4'-MDI y un 55,7% en peso de 4,4'-MDI (corriente A-II). El producto de calderín de la columna A (corriente

ES 2 346 873 T3

A-III, 4,8 kg/h) contiene 4,4'-MDI de alta pureza (un 97% en peso). La presión de cabeza en la columna A asciende a 0,6 kPa. La recirculación de la extracción de destilado asciende a 6,5: 1. La zona de rectificación presenta 8 etapas de separación, la zona de salida 18 etapas de separación.

5 La corriente de cabeza A-II se alimenta a la columna con pared divisora F. En la destilación, se extraen 0,15 kg/h de una corriente de cabeza compuesta por un 24,5% en peso de 2,2'-MDI, un 75,3% en peso de 2,4'-MDI y un 0,2% en peso de 4,4'-MDI (corriente F-II). En el fondo de la columna (corriente F-III), se extrae 4,4'-MDI con una pureza isomérica de un 99% (0,4 kg/h). La corriente secundaria F-IV, que se extrae del cuarto inferior de la zona de pared divisora, está compuesta por al menos un 0,1% en peso de 2,2'-MDI, un 55% en peso de 2,4'-MDI y un 45% en peso de 4,4'-MDI. En la columna con pared divisora F, la presión de columna F asciende a 0,6 kPa. La recirculación en la extracción de destilado asciende a 21:1, en la extracción de corriente secundaria a 1,4: 1. La zona de rectificación así como la zona de calderín presentan respectivamente 8 etapas de separación. La zona de prefraccionamiento posee 8 etapas de separación arriba y 20 etapas de separación abajo. La zona de fraccionamiento principal presenta 22 etapas de separación arriba y 6 etapas de separación abajo. Como elementos de intercambio de masa, se utilizan en la columna con pared divisora F empaquetamientos de malla con 500 m²/m³ de superficie específica. Un 67% en peso del líquido se conduce a la zona de prefraccionamiento y un 33% en peso a la zona de fraccionamiento principal.

Para conseguir una mayor pureza de 4,4'-MDI, pueden transferirse las corrientes A-III y/o F-III a una columna de destilación adicional sin pared divisora, por ejemplo para destilación ultrarrápida.

Ejemplo 3

Se lleva a cabo una destilación de una etapa con una columna con pared divisora E según la Figura 1. Se introducen en la columna con pared divisora E 6,33 kg/h de una mezcla isomérica compuesta por un 0,6% en peso de 2,2'-MDI, un 10,8% en peso de 2,4'-MDI, un 87,9% en peso de 4,4'-MDI y un 0,7% en peso de impurezas poco volátiles (corriente de alimentación E-I). La corriente de calderín E-III asciende a 0,4 kg/h y está compuesta por un 99% en peso de 4,4'-MDI y un 1% en peso de impurezas. La corriente de cabeza E-II es una mezcla isomérica compuesta por un 2,4% en peso de 2,2'-MDI, un 41,0% en peso de 2,4'-MDI y un 56,6% en peso de 4,4'-MDI. La pureza del 4,4'-MDI, que se extrae como corriente secundaria E-IV con 4,37 kg/h, asciende a un 98,9% en peso.

Se utilizan como elementos de intercambio de masa en la columna con pared divisora E empaquetamientos de malla con 500 m²/m³ de superficie específica. Se conducen un 67% en peso del líquido a la zona de prefraccionamiento y un 33% en peso a la zona de fraccionamiento principal. La presión de cabeza asciende a 0,6 kPa. La recirculación de la extracción de destilado asciende a 6,5:1, la recirculación de la extracción de corriente secundaria a 1,8:1. La zona de rectificación presenta 8 etapas de separación, la zona de salida como máximo 4 etapas de separación. La zona de prefraccionamiento posee 8 etapas de separación arriba y 16 etapas de separación abajo. La zona de fraccionamiento principal posee 16 etapas de separación arriba y 8 etapas de separación abajo.

La corriente de cabeza E-II (Fig. 1) puede introducirse para procesamiento adicional en una columna de destilación ordinaria o una columna con pared divisora, cuya corriente de calderín con una baja proporción de 2,2'-MDI puede introducirse de nuevo en otra columna de destilación ordinaria. Como fondo de esta segunda columna de destilación ordinaria, se obtiene 4,4'-MDI puro, la corriente de cabeza proporciona un producto rico en 2,4'-MDI.

Ejemplo 4

Se lleva a cabo una destilación de dos etapas con dos columnas con pared divisora H y J según la Fig. 3. Se conduce a este respecto la mezcla isomérica con una composición de un 0,5% en peso de 2,2'-MDI, un 11,1% en peso de 2,4'-MDI y un 88,4% en peso de 4,4'-MDI a la primera columna H en la región de la pared divisora (corrientes H-I, 6,33 kg/h). Se obtiene como producto de calderín H-III (0,4 kg/h) un 4,4'-MDI altamente enriquecido (pureza isomérica de un 99%) con impurezas. El contenido de 4,4'-MDI en la extracción de corriente secundaria H-N (4,38 kg/h) asciende a un 98,8% en peso. Con H-IV, se descarga un 77% en peso del 4,4'-MDI alimentado.

Como elementos de intercambio de masa, se utilizan en la columna con pared divisora H empaquetamientos de malla con 500 m²/m³ de superficie específica. Se conducen un 67% en peso de líquido a la zona de prefraccionamiento y un 33% en peso a la zona de fraccionamiento principal. La presión de cabeza asciende a 0,6 kPa. La recirculación de la extracción de destilado asciende a 6,5:1, la recirculación de la extracción de corriente secundaria a 1,8:1. La zona de rectificación presenta 8 etapas de separación, la zona de salida como máximo 4 etapas de separación. La zona de prefraccionamiento posee 8 etapas de separación arriba y 16 etapas de separación abajo. La zona de fraccionamiento principal posee 16 etapas de separación arriba y 8 etapas de separación abajo.

El producto de cabeza H-II es una mezcla isomérica enriquecida en grupos isocianato en posición orto que debe separarse aún más para la preparación de productos ricos en 2,4'-MDI. El producto de cabeza H-II de la primera columna H se conduce por tanto a la segunda columna con pared divisora J en la región de la pared divisora.

Como producto de calderín J-III de la columna J, se obtiene un 4,4'-MDI exento de 2,2'-MDI (0,43 kg/h) con un 1% en peso de 2,4'-MDI respecto a la proporción isomérica. La corriente secundaria J-IV posee una composición de

ES 2 346 873 T3

un 0,05% en peso de 2,2'-MDI, un 55% en peso de 2,4'-MDI y un 45% en peso de 4,4'-MDI. Con el producto de cabeza (corriente J-II, 0,15 kg/h) de composición un 23,5% en peso de 2,2'-MDI, un 75% en peso de 2,4'-MDI y un 1,5% en peso de 4,4'-MDI, se saca del sistema el 2,2'-MDI.

- 5 En la columna con pared divisora J, la presión de cabeza asciende a 0,6 kPa. La recirculación de extracción de destilado asciende a 21:1, de extracción de la corriente secundaria a 1,4:1. La zona de rectificación así como la zona de calderín presentan respectivamente 8 etapas de separación. La zona de prefraccionamiento posee 8 etapas de separación arriba y 20 etapas de separación abajo. La zona de fraccionamiento principal presenta 22 etapas de separación arriba y 6 abajo. Se utilizan como elementos de intercambio de masa en la columna con pared divisora J
- 10 empaquetamientos de malla con $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ de superficie específica. Se conducen un 67% en peso del líquido a la zona de prefraccionamiento y un 33% en peso a la zona de fraccionamiento principal.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la destilación de una mezcla de diisocianatodifenilmetanos isoméricos compuesta por al menos 2,2'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano y 4,4'-diisocianatodifenilmetano, **caracterizado** porque la destilación se efectúa en al menos una etapa y en al menos una etapa de destilación se utiliza una columna con pared divisora.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la mezcla de diisocianatodifenilmetanos isoméricos contiene una proporción de 75 a 95% en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque la destilación se efectúa en dos etapas con una columna con pared divisora en la segunda etapa de destilación, introduciéndose el producto de cabeza de la primera etapa de destilación en la columna con pared divisora de la segunda etapa de destilación.

15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque después de la destilación en la columna con pared divisora, el producto de calderín de la columna con pared divisora se somete a una destilación adicional.

20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la destilación se efectúa en dos etapas y porque en cada etapa de destilación se utiliza una columna con pared divisora, introduciéndose el producto de cabeza de la primera columna con pared divisora en la segunda columna con pared divisora.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

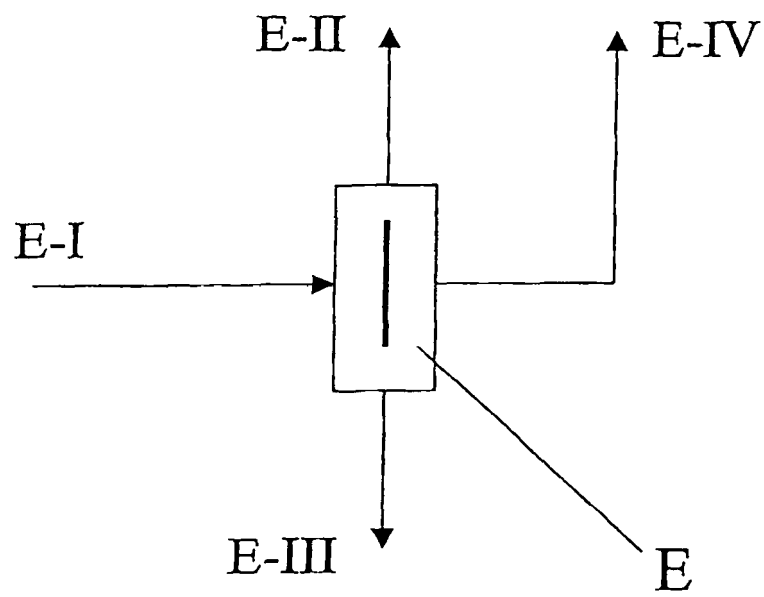


Fig. 1

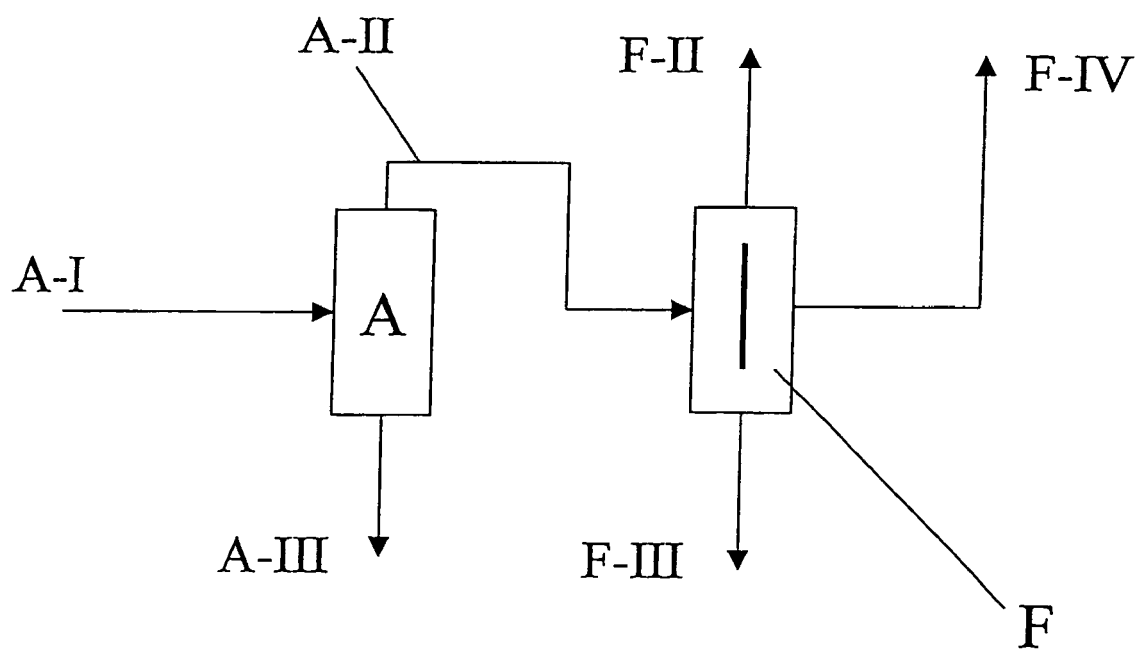


Fig. 2

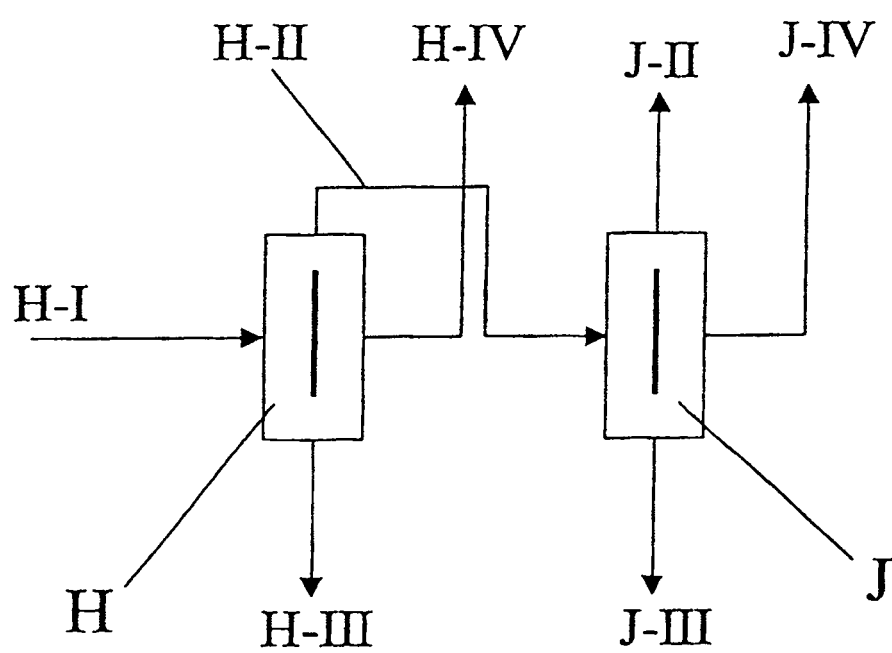


Fig. 3