



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 333 379**

51 Int. Cl.:

C01B 7/04 (2006.01) **C01B 7/07** (2006.01)
C01B 17/88 (2006.01) **C01B 17/94** (2006.01)
C01B 31/28 (2006.01) **C25B 1/26** (2006.01)
C07C 263/10 (2006.01) **C07C 201/08** (2006.01)
C07C 205/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07724818 .5**

96 Fecha de presentación : **03.05.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2024278**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.02.2009**

54

Título: **Procedimiento para la producción acoplada de cloro e isocianatos.**

30

Prioridad: **13.05.2006 DE 10 2006 022 447**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.02.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.02.2010

73

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

72

Inventor/es: **Dugal, Markus;**
Pennemann, Bernd y
Kämper, Friedhelm

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 333 379 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción acoplada de cloro e isocianatos.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción acoplada de cloro e isocianatos, en donde el ácido sulfúrico usado para ambos procedimientos se junta después del uso, se concentra conjuntamente y se recicla a uno o ambos procedimientos.

10 El cloro y los compuestos nitroaromáticos son productos intermedios industriales de importancia, que son necesarios por ejemplo para la producción de poliuretanoes como, por ejemplo, toluilendiisocianato (TDI) o metilendifenildiisocianato (MDI). El gas cloro se necesita a este respecto para la producción de fosgeno, que se usa para la producción de isocianatos a partir de aminas, en donde el cloruro de hidrógeno (HCl) generado aquí como producto secundario después de distintos procedimientos de reciclado se puede hacer reaccionar de nuevo dando cloro. No obstante el cloro se puede producir también a partir de otras materias brutas como, por ejemplo, cloruro de sodio mediante
15 procedimientos de electrólisis.

Para la producción de cloro se citan aquí a modo de ejemplo los siguientes procedimientos industriales a gran escala:

- 20 1. La producción de cloro en electrólisis de NaCl
2. La transformación de HCl en cloro mediante electrólisis de HCl acuoso con diafragmas o membranas como medio de separación entre espacios de ánodos y cátodos. Aquí el producto secundario es hidrógeno.
- 25 3. La transformación de HCl en cloro mediante electrólisis de HCl acuoso en presencia de oxígeno en celdas de electrólisis con cátodo reductor de oxígeno (ODC, Oxygen Depletion Cathode). Aquí el producto secundario es agua.
- 30 4. La transformación de gas de HCl en cloro mediante oxidación en fase gas de HCl con oxígeno a temperaturas elevadas en un catalizador. Aquí el producto secundario es igualmente agua. Este procedimiento se conoce como "procedimiento Deacon" desde hace un siglo y se encuentra en uso.

35 En la mayoría de los procedimientos para la producción de cloro tanto a partir de HCl acuoso como en forma de gas se somete el gas de proceso tras la reacción y dado el caso primeras etapas de procesamiento como, por ejemplo, la absorción de HCl que no ha reaccionado a una etapa de secado, para separar el agua dado el caso contenida, que puede ser molesta en etapas de procesamiento subsiguientes como, por ejemplo, la licuación de cloro o destilación o aplicaciones. A tal fin se usa por lo general ácido sulfúrico concentrado en el intervalo de 90,0 a 98,0% de partes en masa de ácido sulfúrico referido a la parte en masa de ácido sulfúrico y agua como agente desecante. Se generan a este respecto grandes cantidades de ácido sulfúrico diluido con una concentración de 70,0 a 89,9% de partes en masa
40 de ácido sulfúrico referido a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua, que se debe concentrar con gasto de energía en una instalación de destilación o bien se debe eliminar.

Los documentos JP 2004-269408 y JP 2001-192647 describen procedimientos para el secado de gas cloro con ácido sulfúrico en columnas de secado con minimización de las pérdidas de ácido sulfúrico y reciclado de corriente
45 parciales de ácido sulfúrico consumido mediante mezcla con ácido sulfúrico más fresco de alta concentración, sin describir no obstante una concentración por destilación del ácido sulfúrico consumido. Además estos dos documentos no describen que el ácido sulfúrico concentrado o diluido del proceso puede ser también componente del ácido de nitración de una reacción de nitración.

50 El documento US 3.201.201 describe el secado de gas cloro de la oxidación de HCl y la regeneración de ácido clorhídrico mediante evaporación instantánea adiabática. Tampoco aquí se describe un uso adicional del ácido sulfúrico en una reacción de nitración con ácido de nitración.

55 Se producen compuestos aromáticos nitrados una o dos veces seleccionados del grupo de nitrobenzono, dinitrobenzono, nitroclorobenzono, nitroclorotolueno, nitrotolueno y dinitrotolueno, sin tener en cuenta pocas excepciones, por lo general mediante procedimientos de nitración, haciendo reaccionar el compuesto de partida aromático seleccionado del grupo de benzono, clorobenzono y tolueno en una reacción en dos fases catalizada con ácido sulfúrico con ácido nítrico dando el compuesto aromático nitrado una o dos veces deseado. A este respecto se considera el uso de
60 variantes de procedimiento de lo más diversas como, por ejemplo, la nitración isotérmica o la adiabática. Se describe, por ejemplo, en el documento EP-A 0708076, una recapitulación de los distintos tipos de procedimiento y reactores habituales.

65 El ácido sulfúrico debe separarse para la reutilización después de la reacción del producto nitrado y concentrarse, por ejemplo, mediante destilación con gasto de energía. La concentración del ácido sulfúrico que se genera en la reacción puede realizarse según concentración final deseada, por ejemplo, mediante una destilación a vacío en varias etapas como se describe en los documentos US 6.156.288 y DE-A 19642328 o mediante evaporación instantánea como se describe en el documento US 3201201.

ES 2 333 379 T3

Según el procedimiento habitual para el secado de cloro de acuerdo con el estado de la técnica descrito se generan también grandes cantidades de ácido sulfúrico diluido, que bien se concentra con gran consumo de energía o bien se debe eliminar con las aguas residuales de la producción de cloro. En la nitración de compuestos aromáticos se concentra el ácido sulfúrico usado como catalizador para la reutilización después de la reacción igualmente con gran consumo de energía. En este procedimiento se llega a perder adicionalmente grandes cantidades de ácido sulfúrico con el producto/aguas residuales que se debe reemplazar con ácido sulfúrico fresco. El ácido sulfúrico contenido en las aguas residuales del procedimiento de producción de cloro y de la nitración se debe neutralizar con uso de grandes cantidades de sosa cáustica antes de que se pueda alimentar las aguas residuales a una planta de clarificación.

El documento US 5.888.920 describe concretamente que el ácido sulfúrico diluido que se genera en la alquilación, el secado de cloro o la nitración, puede reciclarse después de una concentración correspondiente de nuevo al procedimiento de reacción respectivo del cual se obtuvo, el documento US 5.888.920 no describe sin embargo que se pueda reciclar un ácido sulfúrico diluido que se generase en un procedimiento de nitración o secado de cloro, tras combinación de estos dos ácidos sulfúricos y tras concentración de nuevo en uno de los dos o en los dos, sin que se debiese prestar atención a este respecto de qué procedimiento se obtuvo el ácido sulfúrico diluido original.

Por tanto el objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la producción combinada de cloro e isocianatos que haga posible producir el ácido sulfúrico diluido generado en ambos procedimientos sin costes de energía y costes de inversión elevados y con ahorro de agentes de neutralización en un procedimiento conjunto, de modo que se pueda reciclar tanto en la producción de cloro como también en las reacciones de nitración, independientemente de por qué procedimiento se obtuvo originalmente el ácido sulfúrico diluido.

Este objetivo se consigue mediante un procedimiento para la producción acoplada de isocianatos y cloro que comprende las siguientes etapas

- a) nitración de compuestos aromáticos seleccionados del grupo de tolueno, tolueno halogenado, benceno y benceno halogenado dando los compuestos aromáticos nitrados una o dos veces correspondientes con uso de ácido nítrico, llevándose a cabo preferiblemente la nitración de cada compuestos aromático individual independientemente uno de otro y sin que tenga lugar en reactores conectados unos con otros y realizándose la nitración en función del compuesto que se va a nitrar en presencia de un ácido sulfúrico con una concentración de 65,0 a 98,0% de partes en masa de ácido sulfúrico referida a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua como catalizador, diluyéndose el ácido sulfúrico tras completarse la nitración y presenta una concentración que según la cantidad de ácido sulfúrico usada y número de etapas de nitración es menor de 0,5 a 25 puntos porcentuales que la del ácido sulfúrico usado, es decir tiene una concentración de 40 a 97,5% en peso de ácido sulfúrico, referida al peso de ácido sulfúrico y agua.
- b) transformación del ácido sulfúrico diluido obtenido de la etapa a) en una instalación de concentración de ácido sulfúrico,
- c1) reacción del compuesto aromático nitrado una o dos veces obtenido en la etapa a) con hidrógeno dando la amina correspondiente, o
- c2) para el caso de que el compuesto nitrado una o dos veces sea nitrobenceno, reacción del nitrobenceno obtenido de la etapa a) con hidrógeno dando la anilina correspondiente y a continuación reacción de este producto con formaldehído dando di- y poliaminas de la serie de difenilmetano,
- d) reacción de las aminas que se obtienen de la etapa c1) o c2) con fosgeno dando los isocianatos correspondientes,
- e) reciclaje del cloruro de hidrógeno disuelto en agua o en forma de gas que se genera en la reacción de las aminas de la etapa c1) o c2) con fosgeno de la etapa d) a la etapa f);
- f) preparación de gas cloro;
- g) separación del agua de reacción o de humedad contenida en otras fuentes con secado del gas cloro obtenido en la etapa f) mediante tratamiento del gas cloro obtenido en la etapa f) con un ácido sulfúrico con una concentración de 90,0 a 99,0% de partes en masa de ácido sulfúrico referida a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua hasta que el ácido sulfúrico presente una concentración de 65,0 a 90,0% de partes en masa de ácido sulfúrico referida a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua,
- h) reacción del gas cloro seco, obtenido de la etapa g) con monóxido de carbono para la preparación de fosgeno,
- i) uso del fosgeno obtenido de la etapa h) en la etapa d),
- j) transformación del ácido sulfúrico diluido obtenido de la etapa g) bien en la misma instalación de concentración de ácido sulfúrico de la etapa b) o directamente en una o varias etapas de nitración según la etapa a)

ES 2 333 379 T3

y a continuación transformación de los ácidos sulfúricos diluidos adicionalmente, obtenidos de esta o estas nitración(es) en la misma instalación de concentración de ácido sulfúrico según la etapa b),

5 en donde las corrientes de ácido sulfúrico diluido de la etapa b) y g) se combinan en la instalación de concentración de ácido sulfúrico y se aumenta mediante una o varias etapas de destilación a vacío hasta una concentración mayor o mediante extracción de corrientes parciales tras las distintas etapas de destilación hasta diversas concentraciones mayores, como son necesarias respectivamente para una o varias etapas de procedimiento de la nitración de compuestos aromáticos según la etapa a) o secado de gas cloro según la etapa g)

10 k) y a continuación reciclaje del ácido sulfúrico concentrado obtenido de la etapa j) bien para uso completo o parcial en la etapa g) y/o etapa a).

15 Es ventajoso el procedimiento de acuerdo con la invención si la preparación del gas cloro según la etapa f) se realiza según el procedimiento de acuerdo con la invención según uno o varios de los procedimientos seleccionados del grupo de electrólisis de Na-Cl, electrólisis de HCl según procedimiento de membrana o diafragma, electrólisis de HCl en celdas de electrólisis con cátodo reductor de oxígeno y oxidación de HCl catalítica con oxígeno.

20 Es ventajoso el procedimiento de acuerdo con la invención si los compuestos aromáticos nitrados una o dos veces se seleccionan del grupo de nitrobenzenu, dinitrobenzenu, nitroclorobenzenu, nitroclorotolueno, nitrotolueno y dinitrotolueno.

25 Es ventajoso el procedimiento de acuerdo con la invención si el ácido sulfúrico diluido que se obtiene según la etapa de procedimiento g) se libera antes de la combinación en la instalación de concentración de ácido sulfúrico según la etapa j) de restos de cloro y/o restos de HCl hasta una concentración residual de < 1000 ppm de Cl.

30 Es ventajoso el procedimiento de acuerdo con la invención si el ácido sulfúrico diluido, que se obtiene según la etapa de procedimiento g) se libera antes de la combinación en la instalación de concentración de ácido sulfúrico según la etapa j) de restos de cloro y/o restos de HCl hasta una concentración residual de < 10 ppm de Cl.

35 Es ventajoso el procedimiento de acuerdo con la invención si o bien el ácido sulfúrico ya diluido que se obtiene según la etapa a) o bien solo el ácido sulfúrico concentrado que se obtiene según la etapa j) del procedimiento de acuerdo con la invención se libera antes del reciclaje en la etapa k) del procedimiento de acuerdo con la invención de impurezas mediante compuestos de nitrógeno inorgánicos como ácido nitrosulfúrico hasta una concentración residual de < 0,3% en peso, o mediante compuestos orgánicos volátiles como dinitrotolueno, nitrobenzenu, dinitrobenzenu, nitrofenoles, nitrocresoles, alcoholes nitrobenzénicos, nitrobenzaldehídos hasta una concentración residual < 50 ppm, o mediante compuestos orgánicos poco volátiles como ácido hidroxinitrobenzoico, ácidos nitrobenzoicos o ácidos carboxílicos alifáticos hasta una concentración residual < 500 ppm o mediante compuestos de azufre volátiles como SO₂ hasta una concentración residual de < 30 ppm.

40 Es ventajoso el procedimiento de acuerdo con la invención si en la etapa a) se usa tolueno y tras nitración doble en la etapa a) se obtiene dinitrotolueno, usándose en la primera etapa de nitración un ácido sulfúrico con una concentración de 86,0 a 96,0% de partes en masa de ácido sulfúrico referida a la suma de las partes en masa de ácido sulfúrico y agua, que se diluye en el transcurso de la segunda etapa de nitración hasta una concentración de 80,0 a 85,9% de partes en masa de ácido sulfúrico referida a la suma de las partes en masa de ácido sulfúrico y agua, a continuación el dinitrotolueno según la etapa c1) se hace reaccionar con hidrógeno dando toluidiamina (TDA), que a continuación se hace reaccionar con fosgeno según la etapa d) dando toluidiisocianato (TDI).

45 Es ventajoso el procedimiento de acuerdo con la invención si el ácido sulfúrico que se obtiene de la segunda etapa de nitración con una concentración de 80,0 a 85,9% de partes en masa de ácido sulfúrico referida a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua, se reconduce otra vez a la primera etapa de nitración del procedimiento según la etapa a) y a continuación se diluye hasta una concentración de 70,0 a 79,9% de partes en masa de ácido sulfúrico, referida a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua, y a continuación se conduce este ácido sulfúrico a la instalación de concentración de ácido sulfúrico según la etapa b).

50 Es ventajoso el procedimiento de acuerdo con la invención si en la etapa a) se usa benceno y tras nitración simple en la etapa a) se obtiene nitrobenzenu, usándose para la nitración un ácido sulfúrico con una concentración de 69,5 a 72,5% de partes en masa de ácido sulfúrico, referida a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua, que se diluye en el transcurso de la nitración hasta una concentración de 66,5 a 69,4% de partes en masa de ácido sulfúrico, referido a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua, y a continuación se hace reaccionar el nitrobenzenu según la etapa c2) con hidrógeno dando anilina, que de nuevo se hace reaccionar con formaldehído en presencia de un catalizador ácido dando di- y poliaminas de la serie de difenilmetano, que de nuevo se hacen reaccionar a continuación con fosgeno según la etapa d) dando los di- y poliisocianatos correspondientes de la serie de difenilmetano.

65 Para la parte de producción de cloro en el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden tener en cuenta en el procedimiento de acuerdo con la invención todos los procedimientos de generación de cloro conocidos por el especialista en la técnica como, por ejemplo, la producción de cloro mediante electrólisis de NaCl, la transformación de HCl en cloro mediante electrólisis de HCl acuoso con diafragmas o membranas como medio de separación entre

ES 2 333 379 T3

el espacios de ánodos y cátodos, la transformación de HCl en cloro mediante electrólisis de HCl acuoso en presencia de oxígeno en celdas de electrólisis con cátodo reductor de oxígeno (ODC, Oxygen Depletion Cathode) y la transformación de HCl gas en cloro mediante oxidación en fase gas de HCl con oxígeno a temperaturas elevadas en un catalizador.

5

Es especialmente preferida la producción de cloro mediante reacción de gas HCl por oxidación en fase gas con oxígeno a temperaturas en el intervalo de 180°C a 500°C en un proceso Deacon o un procedimiento derivado del proceso Deacon (como se describe, por ejemplo, en los documentos EP-743277-B1, DE 19734412-A1, DE 19748299-A1, DE 10242400; DE 10244996) en un catalizador de lecho fijo que contiene al menos un metal en forma elemental o combinado seleccionado del grupo de Cu, Ru, Au, Rh, Pd, Pt, Os, Ir, Ag, Re, Ce, Bi, Ni, Co, Ga, Fe y Nd en donde los metales o los compuestos metálicos pueden presentarse no soportados o soportados, por ejemplo, sobre óxidos de metales o metaloides como, por ejemplo, óxidos de aluminio, óxidos de silicio, óxidos de titanio, óxidos de circonio u óxidos de estaño, sobre óxidos de metales mixtos, sobre materiales cerámicos, sobre carbón activo, negro de carbón o tubos de tamaño nanométrico de carbono, sobre carburos metálicos o semimetálicos, sobre nitruros metálicos o semimetálicos o sobre sulfuros metálicos o semimetálicos.

15

Con uso de oxidación en fase gas catalítica para la reacción del ácido clorhídrico que se genera en la etapa e) se transforma en general el cloruro de hidrógeno en forma de gas del procedimiento de fosgenación en el procedimiento de oxidación de HCl. Opcionalmente pueden realizarse antes de la realización de la oxidación en fase gas con el gas de cloruro de hidrógeno operaciones de purificación, por ejemplo, para la separación de fosgeno, de restos de disolvente como, por ejemplo, clorobenceno u o-diclorobenceno, de hidrocarburos clorados, de compuestos de azufre o nitrógeno orgánicos e inorgánicos o de óxidos de carbono como CO o CO₂. Son operaciones de separación o de purificación de aplicación posible a este respecto, por ejemplo, adsorción, adsorción-desorción, condensación por ultracongelación, compresión, destilación a presión u oxidación selectiva. La oxidación en fase gas catalítica y procesamiento de la corriente de gas producto se puede llevar a cabo en las distintas variantes descritas en la bibliografía como se describe, por ejemplo, en los documentos EP-B1743277, US 6.852.667, DE-A 19734412, WO 2005014470, DE-A 10244996, US-A 200411411 y EP-B 767138.

20

25

El procedimiento de nitración incluido en el procedimiento de acuerdo con la invención según la etapa a) se puede usar para la producción de compuestos nitroaromáticos de lo más diverso seleccionados del grupo de nitrobenzono, dinitrobenzono, nitroclorobenceno, nitroclorotolueno, nitrotolueno y dinitrotolueno. A este respecto se pueden usar todos los procedimientos comunes para el especialista en la técnica para el producto final pretendido respectivo para la nitración catalizada con ácido sulfúrico como se describe, por ejemplo, en el documento EP-A 0708076.

30

También es posible un acoplamiento de uno o varios procedimientos de producción de cloro con uno o varios procedimientos de producción de compuestos nitroaromáticos o procedimientos de producción de isocianato.

35

La concentración de ácido se puede conseguir según todos los procedimientos habituales del estado de la técnica para la separación de agua del ácido sulfúrico. Estos son, por ejemplo, destilación a vacío de una o varias etapas o evaporación instantánea, calentamiento con microondas o técnicas de electromembrana. Es especialmente preferido no obstante el uso de destilaciones a vacío y/o evaporaciones rápidas en una o varias etapas.

40

En una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención se usa ácido sulfúrico concentrado en el intervalo de 90,0 a 98,0% de partes en masa de ácido sulfúrico referida a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua para el secado de gas cloro y se conduce el ácido sulfúrico diluido en el intervalo de 70,0 a 90,0% de partes en masa de ácido sulfúrico referida a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua del secado de gas cloro en una unidad de concentración de ácido sulfúrico de una instalación de nitración, por ejemplo, para la dinitración de tolueno. La cantidad del ácido alimentado al procedimiento de nitración/concentración de ácido corresponde a este respecto completamente o en parte a las pérdidas de ácido sulfúrico del procedimiento de nitración/concentración de ácido.

50

En una forma de proceder alternativa adicional se puede introducir el ácido sulfúrico del procedimiento de secado de cloro también directamente a una o varias etapas de reacción del procedimiento de nitración y se usan como catalizador para la reacción de nitración, alimentándose a este respecto el ácido sulfúrico diluido que se genera a continuación a una concentración de ácido. De este modo se puede ahorrar mediante combinación del procedimiento tanto una eliminación y neutralización con sosa cáustica relacionada con esta o una preparación especial del ácido sulfúrico del secado de gas cloro como también minimizar la cantidad adquirida en ácido sulfúrico fresco para el procedimiento de nitración.

55

Las impurezas en el ácido sulfúrico diluido del procedimiento de producción de cloro según la etapa g) del procedimiento de acuerdo con la invención, como por ejemplo restos de cloro, se pueden separar dado el caso antes de la introducción en una instalación de concentración de ácido sulfúrico de una instalación de nitración o de un proceso de nitración, para evitar la corrosión y contaminación con cloro en el procedimiento de nitración. Esta purificación del ácido sulfúrico se puede realizar mediante procedimientos diversos como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 2063592 mediante adsorción en carbón activo o como se describe, por ejemplo, en Khorasani y col., Journal of Bangladesh Academy of Sciences, 1982, 6 (1-2), 205-207 mediante procedimientos de destilación con aire. Para prevenir problemas de corrosión se pueden usar también materiales resistentes como aleaciones de níquel especiales que se dan a conocer en el documento JP 2006045610, en la instalación de concentración de ácido sulfúrico. Se prefiere

65

ES 2 333 379 T3

una separación de restos de cloro mediante procedimientos de destilación. El ácido sulfúrico se libera aquí de restos de cloro y HCl, de modo que se obtiene una concentración residual en Cl en el intervalo de < 1000 ppm, preferiblemente menos de 100 ppm, con especial preferencia menos de 10 ppm.

5 En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención se combina y prepara el ácido sulfúrico diluido del secado de gas cloro de la etapa g) y el ácido sulfúrico diluido del procedimiento de nitración según la etapa b) en una instalación de concentración de ácido sulfúrico única, y el ácido sulfúrico concentrado se recicla de nuevo en parte al procedimiento de nitración según la etapa a) y al secado de cloro según la etapa g) o se alimenta a otra instalación de nitración que produce otro compuesto nitro aromático distinto de la primera instalación de nitración. Esta forma de realización especial del procedimiento posibilita que con una única instalación de concentración de ácido sulfúrico se pueda producir tanto cloro seco como también dinitrotolueno en la primera instalación de nitración y nitrobenzeno en la segunda instalación de nitración, pudiéndose usar para ambas instalaciones de nitración el ácido sulfúrico diluido que se puede obtener del procedimiento de secado de cloro dado el caso antes de la etapa de concentración j) como catalizador en ambas nitraciones. Esta alternativa de procedimiento es ventajosa si la cantidad de ácido sulfúrico diluida del secado de cloro supera las pérdidas de ácido sulfúrico de una de las nitraciones. Se recurre al uso de ácido sulfúrico fresco en la etapa de secado de cloro g) para reducir la porción reciclada.

Debido a que para la catálisis de la reacción de nitración y el secado de cloro se pueden requerir distintas concentraciones de ácido sulfúrico, el ácido sulfúrico se puede concentrar en varias etapas para proporcionar la concentración de ácido sulfúrico respectivamente adecuada en las cantidades respectivamente requeridas. De este modo, por ejemplo, para la nitración de tolueno se puede requerir una concentración de ácido sulfúrico de 86 a 91% de partes en masa de ácido sulfúrico referido a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua como se cita en el documento EP-A 0903336, mientras que para el secado de cloro se necesita una concentración ventajosamente mayor de 96,0 a 98,0% de partes en masa de ácido sulfúrico referido a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua. En este caso se puede ejecutar el procedimiento de acuerdo con la invención de modo que en la instalación de concentración de ácido sulfúrico de la corriente completa, este se concentra en la concentración requerida para la nitración y sólo se concentra de nuevo la corriente parcial requerida para el secado de cloro en una etapa de destilación adicional. De este modo se consigue también en este caso el objetivo de una reducción de los costes de inversión.

Antes del reciclado del ácido sulfúrico de una etapa de concentración de ácido conjunta en el secado de gas cloro se pueden llevar a cabo dado el caso etapas de purificación para la separación, en la medida de lo posible en el procedimiento de preparación de cloro, de componentes que molesten como por ejemplo compuestos nitro orgánicos, ácidos benzoicos, gases nitrosos o ácido nitrosilsulfúrico. Esto se puede realizar con ayuda de procedimientos de adsorción o destilación.

Es ventajoso el procedimiento de acuerdo con la invención si se usa como compuesto de partida aromático tolueno o benceno. Así se puede obtener en el caso de tolueno tras nitración doble dinitrotolueno según la etapa a), que se hace reaccionar a continuación según el procedimiento conocido del estado de la técnica con hidrógeno dando tolulendiamina (TDA) según la etapa c1) y a continuación según el procedimiento conocido del estado de la técnica se puede hacer reaccionar con fosgeno dando tolulendiisocianato (TDn según la etapa d).

Para la nitración doble para la producción de dinitrotolueno se usa en la segunda etapa de nitración que conduce de mononitrotolueno al dinitrotolueno, normalmente una concentración de ácido sulfúrico en el intervalo de 86,0 a 96,0% de partes en masa de ácido sulfúrico referida a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua, antes de la adición de ácido nítrico. Este ácido sulfúrico se diluye a continuación con agua de reacción que se genera durante la nitración hasta una concentración de 80,0 a 85,9 partes en masa de ácido sulfúrico referida a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua. El ácido sulfúrico diluido obtenido de esta segunda etapa de nitración con el intervalo de concentración de 80,0-85,9% de partes en masa de ácido sulfúrico referida a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua se usa a continuación como ácido sulfúrico de alimentación para la primera etapa de nitración de tolueno para dar mononitrotolueno, en donde en el transcurso de esta primera etapa de nitración este ácido sulfúrico usado se diluye hasta una concentración de 70,0 a 79,9% de partes en masa de ácido sulfúrico referida a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua.

En el caso del benceno se obtiene mediante nitración simple según la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención nitrobenzeno, que se hace reaccionar a continuación según el procedimiento conocido del estado de la técnica con hidrógeno dando anilina según la etapa c2) del procedimiento de acuerdo con la invención, que se hace reaccionar de nuevo con formaldehído en presencia de un catalizador ácido dando di- y poliaminas del grupo de difenilmetano según la etapa c2). Las di- y poliaminas se pueden hacer reaccionar a continuación según los procedimientos conocidos del estado de la técnica con fosgeno dando los di- y poliisocianatos correspondientes de la serie de difenilmetano según la etapa d).

En la nitración de benceno se usa antes de la adición de ácido nítrico un ácido sulfúrico que presenta una concentración en el intervalo de 69,5 a 72,5% de partes en masa de ácido sulfúrico referida a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua. Tras la nitración completada el ácido sulfúrico obtenido en esta nitración presenta una concentración de 66,5 a 69,4% de partes en masa de ácido sulfúrico referida a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua.

El cloro obtenido según el procedimiento de acuerdo con la invención se puede hacer reaccionar a continuación según el procedimiento conocido del estado de la técnica con monóxido de carbono dando fosgeno según la etapa h), que se puede usar para la producción de TDI o MDI a partir de TDA o bien se puede obtener MDA de la etapa

ES 2 333 379 T3

c1) o etapa c2). El cloruro de hidrógeno que se genera de nuevo en la fosgenación de TDA y MDA se puede hacer reaccionar a continuación según la etapa i) según los procedimientos conocidos del estado de la técnica dando cloro según la etapa f).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 333 379 T3

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación acoplada de isocianatos y cloro que comprende las siguientes etapas

- 5
- a) nitración de compuestos aromáticos seleccionados del grupo de tolueno, tolueno halogenado, benceno y benceno halogenado dando los compuestos aromáticos nitrados una o dos veces correspondientes con uso de ácido nítrico, llevándose a cabo la nitración en función del compuesto que se va a nitrar en presencia de un ácido sulfúrico con una concentración de 65,0 a 98,0% de partes en masa de ácido sulfúrico referida a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua como catalizador, diluyéndose el ácido sulfúrico tras completarse la nitración y presenta una concentración que según la cantidad de ácido sulfúrico usada y número de etapas de nitración es menor de 0,5 a 25 puntos porcentuales que la del ácido sulfúrico usado.
- 10
- b) transformación del ácido sulfúrico diluido obtenido de la etapa a) en una instalación de concentración de ácido sulfúrico,
- 15
- c1) reacción del compuesto aromático nitrado una o dos veces obtenido en la etapa a) con hidrógeno dando la amina correspondiente, o
- 20
- c2) para el caso de que el compuesto aromático nitrado una o dos veces sea nitrobenzono, reacción del nitrobenzono obtenido de la etapa a) con hidrógeno dando anilina y a continuación reacción de este producto con formaldehído dando di- y poliaminas de la serie de difenilmetano,
- 25
- d) reacción de las aminas que se obtienen de la etapa c1) o c2) con fosgeno dando los isocianatos correspondientes,
- e) reciclaje del cloruro de hidrógeno disuelto en agua o en forma de gas que se genera en la reacción de las aminas de la etapa c1) o c2) con fosgeno de la etapa d) a la etapa f);
- 30
- f) preparación de gas cloro;
- g) separación del agua de reacción o de humedad contenida en otras fuentes con secado del gas cloro obtenido en la etapa f) mediante tratamiento del gas cloro obtenido en la etapa f) con un ácido sulfúrico con una concentración de 90,0 a 99,0% de partes en masa de ácido sulfúrico referida a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua hasta que el ácido sulfúrico presente una concentración de 65,0 a 90,0% de partes en masa de ácido sulfúrico referida a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua,
- 35
- h) reacción del gas cloro seco, obtenido de la etapa g) con monóxido de carbono para la preparación de fosgeno,
- 40
- i) uso del fosgeno obtenido de la etapa h) en la etapa d),
- j) transformación del ácido sulfúrico diluido obtenido en la etapa g) bien en la misma instalación de concentración de ácido sulfúrico de la etapa b) o directamente en una o varias etapas de nitración según la etapa a) y a continuación transformación de los ácidos sulfúricos diluidos adicionalmente, obtenidos de esta o estas nitración(es) en la misma instalación de concentración de ácido sulfúrico según la etapa b),
- 45
- en donde las corrientes de ácido sulfúrico diluido de la etapa b) y g) se combinan en la instalación de concentración de ácido sulfúrico y se aumenta mediante una o varias etapas de destilación a vacío hasta una concentración mayor o mediante extracción de corrientes parciales tras las distintas etapas de destilación hasta diversas concentraciones mayores, como son necesarias respectivamente para una o varias etapas de procedimiento de la nitración de compuestos aromáticos según la etapa a) o secado de gas cloro según la etapa g)
- 50
- k) y a continuación reciclaje del ácido sulfúrico concentrado obtenido en la etapa j) bien para uso completo o parcial en la etapa g) y/o etapa a).
- 55

2. Procedimiento de acuerdo con la etapa 1, en el que la producción de gas cloro según la etapa f) de acuerdo con la reivindicación 1 se realiza según uno o varios de los procedimientos seleccionados del grupo de electrólisis de Na-Cl, electrólisis de HCl según procedimiento de membrana o diafragma, electrólisis de HCl en celdas de electrólisis con cátodo reductor de oxígeno y oxidación de HCl catalítica con oxígeno.

60

3. Procedimiento de acuerdo con una o ambas reivindicaciones 1 ó 2, en donde los compuestos aromáticos nitrados una o dos veces se seleccionan del grupo de nitrobenzono, dinitrobenzono, nitroclorobenceno, nitroclorotolueno, nitrotolueno y dinitrotolueno.

65

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en el que el ácido sulfúrico diluido que se obtiene según la etapa de procedimiento g) se libera antes de la combinación en la instalación de concentración de

ES 2 333 379 T3

ácido sulfúrico según la etapa j) de restos de cloro y/o restos de HCl hasta una concentración residual de < 1000 ppm de Cl.

5 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el ácido sulfúrico diluido que se obtiene según la etapa de procedimiento g) se libera antes de la combinación en la instalación de concentración de ácido sulfúrico según la etapa j) de restos de cloro y/o restos de HCl hasta una concentración residual de < 10 ppm de Cl.

10 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que o bien el ácido sulfúrico ya diluido que se obtiene según la etapa a) o bien solo ya el ácido sulfúrico concentrado que se obtiene según la etapa j) de acuerdo con la reivindicación 1 se libera antes del reciclaje en la etapa k) del procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 de impurezas mediante compuestos de nitrógeno inorgánicos como ácido nitrosilsulfúrico hasta una concentración residual de < 0,3% en peso, referida a la masa total o mediante compuestos orgánicos volátiles como dinitrotolueno, nitrobenzoceno, dinitrobenzoceno, nitrofenoles, nitrocresoles, alcoholes nitrobenzocílicos, nitrobenzaldehídos hasta una
15 concentración residual < 50 ppm, o mediante compuestos orgánicos poco volátiles como ácido hidroxinitrobenzocico, ácidos nitrobenzocicos o ácidos carboxílicos alifáticos hasta una concentración residual < 500 ppm o mediante compuestos de azufre volátiles como SO₂ hasta una concentración residual de < 30 ppm.

20 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 en el que en la etapa a) se usa tolueno y tras nitración doble en la etapa a) se obtiene dinitrotolueno, usándose en la primera etapa de nitración un ácido sulfúrico con una concentración de 86,0 a 96,0% de partes en masa de ácido sulfúrico referida a la suma de las partes en masa de ácido sulfúrico y agua, que se diluye en el transcurso de la segunda etapa de nitración hasta una concentración de 80,0 a 85,9% de partes en masa de ácido sulfúrico referida a la suma de las partes en masa de ácido sulfúrico y agua, a continuación el dinitrotolueno según la etapa c1) se hace reaccionar con hidrógeno dando toluilendiamina (TDA), que
25 a continuación se hace reaccionar con fosgeno según la etapa d) dando toluilendiisocianato (TDI).

30 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el ácido sulfúrico que se obtiene de la segunda etapa de nitración con una concentración de 80,0 a 85,9% de partes en masa de ácido sulfúrico referida a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua, se reconduce otra vez a la primera etapa de nitración del procedimiento según la etapa a) y a continuación se diluye hasta una concentración de 70,0 a 79,9% de partes en masa de ácido sulfúrico, referida a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua, y a continuación se conduce este ácido sulfúrico a la instalación de concentración de ácido sulfúrico según la etapa b).

35 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 en el que en la etapa a) se usa benceno y tras nitración simple en la etapa a) se obtiene nitrobenzoceno, usándose para la nitración un ácido sulfúrico con una concentración de 69,5 a 72,5% de partes en masa de ácido sulfúrico, referida a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua, que se diluye en el transcurso de la nitración hasta una concentración de 66,5 a 69,4% de partes en masa de ácido sulfúrico, referida a las partes en masa de ácido sulfúrico y agua, a continuación se hace reaccionar el nitrobenzoceno según la etapa c2) con hidrógeno dando anilina, que de nuevo se hace reaccionar con formaldehído en presencia de un
40 catalizador ácido dando di- y poliaminas de la serie de difenilmetano, que de nuevo se hacen reaccionar a continuación con fosgeno según la etapa d) dando los di- y poliisocianatos correspondientes de la serie de difenilmetano.

45

50

55

60

65