



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 355 502**

51 Int. Cl.:
C07C 263/10 (2006.01)
B01D 53/70 (2006.01)
C01B 7/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03789264 .3**
96 Fecha de presentación : **13.12.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1575906**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.09.2005**

54 Título: **Separación de una mezcla de sustancias constituida por cloruro de hidrógeno y fosgeno.**

30 Prioridad: **19.12.2002 DE 102 60 084**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.03.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
Ludwigshafen 67056, DE

72 Inventor/es: **Sohn, Martin;**
Stroefer, Eckhard;
Nevejans, Filip;
Penzel, Ulrich;
Pallasch, Hans-Jürgen;
Van den Abeel, Peter;
Deberdt, Filip;
Jacobs, Jan D. y
Mackenroth, Wolfgang

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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).

DESCRIPCION

SEPARACION DE UNA MEZCLA DE SUBSTANCIAS CONSTITUIDA POR CLORURO DE HIDROGENO Y FOSGENO.

La invención se refiere a un procedimiento para la separación parcial o completa de una mezcla gaseosa, o completa o parcialmente condensada, constituida por cloruro de hidrógeno (HCl), fosgeno (COCl₂), así como, en caso dado, gases inertes y/o productos de bajo punto de ebullición, como nitrógeno, productos secundarios de la síntesis de fosgeno, como monóxido de carbono, cloro, metano, tetracloruro de carbono (CCl₄) y cloroformo (CHCl₃), así como otros componentes de bajo punto de ebullición), así como disolventes contenidos intencionada o inintencionadamente, como por ejemplo hidrocarburos clorados, preferentemente aromáticos, como diclorobenceno, clorobenceno, triclorobenceno, hidrocarburos aromáticos o alifáticos, como tolueno, xileno, benceno, pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, bifenilo, cetonas, como 2-butanona, metilisobutilcetona, ésteres, como isoftalatos de dietilo, acetato de etilo, acetato de butilo, nitrilos, como acetonitrilo, o sulfolano, como se produce típicamente en la reacción de aminas alifáticas o aromáticas con fosgeno para dar los correspondientes isocianatos.

Mezclas similares de fosgeno y cloruro de hidrógeno se producen, a modo de ejemplo, también en la obtención de compuestos orgánicos clorados, como cloruros de ácido o cloroformatos.

Isocianatos aromáticos, como TDI (diisocianato de toluileno) y MDI (diisocianato de metilendifenilo), o bien PMDI (poliisocianato de polimetilénpolifenileno), así como isocianatos alifáticos, como HDI (diisocianato de hexametilendifenilo) e IPDI (diisocianato de isoforona), se obtienen mediante reacción de las correspondientes aminas con fosgeno a escala industrial, y distribuidos globalmente. En estas síntesis se libera cloruro de hidrógeno como producto secundario, en la mayor parte de los casos gaseoso en el proceso. Además, en la reacción se emplea por regla general un exceso de fosgeno de mayor o menor cuantía, de modo que el fosgeno empleado, a pesar de rendimientos químicos elevados, no reacciona completamente con la amina en la producción de isocianato. Por regla general, el fosgeno excedente se produce casi siempre en forma gaseosa, al menos en parte junto con el cloruro de hidrógeno liberado, y se separa con el mismo parcial o completamente de la mezcla de reacción. En este caso, según separación se pueden separar o arrastrar concomitantemente cantidades más o menos mayores de disolvente con la mezcla de cloruro de hidrógeno y fosgeno. En la mezcla de cloruro de hidrógeno y fosgeno, también pueden estar contenidos gases inertes arrastrados eventualmente de la síntesis de fosgeno, o añadidos intencionadamente, o debido al proceso, y productos de bajo punto de ebullición, como nitrógeno. No obstante, en caso dado, éstos se pueden separar también antes o después de la mezcla de cloruro de hidrógeno y fosgeno. Para el funcionamiento rentable de una síntesis de isocianato es indispensable separar la mezcla de cloruro de hidrógeno y fosgeno, devolver el fosgeno excedente a la síntesis de isocianato, o a otro empleo, así como alimentar a otro empleo o eliminar el cloruro de hidrógeno separado. Este empleo subsiguiente de cloruro de hidrógeno puede ser, por ejemplo, una oxiclорación para la obtención de cloruro de vinilo, un proceso de Deacon para la recuperación de cloro, que se puede emplear de nuevo en la síntesis de fosgeno, o la obtención de ácido clorhídrico acuoso. El cloruro de hidrógeno producido en la obtención de isocianato debe cumplir requisitos de pureza precisos especialmente en el caso de empleo para la oxiclорación o para el proceso de Deacon, de modo que para la separación de fosgeno y cloruro de hidrógeno se deben seleccionar variantes de procedimiento en las que se asegure que el cloruro de hidrógeno, tras la separación y elaboración, contenga aún cantidades reducidas de productos secundarios, en especial disolventes clorados, como diclorobenceno o clorobenceno. Estos compuestos aromáticos clorados desactivan generalmente el catalizador en las oxiclорaciones. Por lo demás, éstos actúan, como fosgeno, interfiriendo en la producción de ácido clorhídrico acuoso para la industria de productos alimenticios u otras aplicaciones. De cantidades de fosgeno residual en el cloruro de hidrógeno parte además un potencial de riesgo y un riesgo sanitario considerable.

La obtención continua de isocianatos orgánicos mediante reacción de aminas orgánicas primarias con fosgeno se describe frecuentemente y se lleva a cabo a escala industrial. A modo de ejemplo, ésta se describe en el manual de materiales sintéticos, tomo 7 (Polyurethane), 3ª edición revisada, editorial Carl Hanser, Múnich-Viena, páginas 76 y siguientes (1993). En la forma habitual de ejecución del procedimiento, la separación de la mezcla producida a partir de fosgeno y cloruro de hidrógeno se efectúa casi siempre mediante condensación parcial o completa de fosgeno, mediante destilación o mediante absorción de fosgeno en un disolvente inerte.

Por regla general, en primer lugar se condensa parcialmente fosgeno a partir de la mezcla constituida por fosgeno y cloruro de hidrógeno. Por lo tanto, la separación se lleva a cabo casi siempre

bajo presión elevada, preferentemente a 10-50 bar, o a temperaturas muy reducidas, preferentemente alrededor de -30°C. A presiones elevadas se puede condensar fosgeno de manera sencilla y económica, a modo de ejemplo bajo empleo de agua refrigerante. Esto es ventajoso económicamente, pero la presión elevada alberga un gran riesgo de seguridad en el caso de un derrame, como se describe ya en la DE 3212510. Temperaturas reducidas para la separación de fosgeno y cloruro de hidrógeno van acompañadas generalmente de presiones reducidas, aunque para la generación de temperaturas reducidas es necesario un gasto de energía considerable. Por lo demás, según la ley de Henry, la solubilidad de cloruro de hidrógeno en fosgeno es muy elevada, de modo que el fosgeno recirculado contiene mayores cantidades de cloruro de hidrógeno. En el caso de fosgenización, esto puede conducir a la formación de hidroccloruro de amina en la fosgenización de la amina. La fosgenización de hidroccloruros de amina requiere períodos de residencia más largos y exceso de fosgeno más elevados, y con ello implica una retención de fosgeno más elevada.

Una posibilidad de separación de la citada mezcla es la destilación. En la US 354461 se describe un procedimiento para la obtención de isocianatos orgánicos a una presión en el intervalo de 10 a 50 bar. Sorprendentemente se descubrió que la puesta en práctica de la reacción a presiones elevadas, al menos 10 atm, conduce a rendimientos en isocianato más elevados. Por lo demás, mediante presiones más elevadas se facilita la separación de fosgeno y cloruro de hidrógeno. El primer paso de reacción para la obtención de isocianato, la reacción entre amina y fosgeno para dar el producto intermedio cloruro de carbamilo, se lleva a cabo en un circuito de mezclado. El segundo paso de reacción, la descomposición de cloruro de carbamilo para dar isocianato, se efectúa en una columna de reacción post-conectada al circuito de mezclado, produciéndose en la cabeza de la columna una mezcla de fosgeno y cloruro de hidrógeno. A partir de ésta se condensa fosgeno en dos etapas, accionándose el primer refrigerante para la condensación parcial con agua refrigerante, y el segundo para la condensación más completa posible con disolución salina a la temperatura más baja posible. El fosgeno condensado se devuelve a la cabeza de la columna. En una descarga de líquido en la zona de concentración de la columna se extrae de nuevo el fosgeno, y se alimenta de nuevo a la reacción en el circuito de mezclado.

La separación de fosgeno restante de la mezcla de reacción, que se extrae en la cola de la columna de reacción, se efectúa en una columna adicional. En la última se extrae fosgeno a través de la cabeza, análogamente a la primera columna en dos etapas con agua refrigerante y disolución salina, y se devuelve a la reacción en el circuito de mezcla. Ya que la reacción se concluye en la columna de reacción, este fosgeno extraído en la cabeza de la segunda columna contiene sólo el cloruro de hidrógeno que se había disuelto en la mezcla de reacción en la entrada en la columna de separación de fosgeno restante.

En este procedimiento es desfavorable que sólo se puede condensar una parte de fosgeno a partir de cloruro de hidrógeno para la minimización de la pérdida de fosgeno. No es posible una separación completa mediante condensación sin rectificación, de modo que se pierden mayores cantidades de fosgeno, y por lo demás el cloruro de hidrógeno generado está impurificado con fosgeno en gran medida. Tanto el fosgeno extraído en la extracción lateral de la columna de reacción, como también el fosgeno extraído en la columna de separación de fosgeno restante a través de la cabeza, contienen cloruro de hidrógeno. La concentración resulta en cada caso de la ley de Henry a partir de presión, temperatura y composición de la fase gaseosa y líquida. Además son desfavorables las presiones elevadas, de las que parte un alto potencial de riesgo en el caso de un derrame.

En la US 3544611 se describe aún una separación alternativa de fosgeno y cloruro de hidrógeno a presiones de 15 bar a 50 bar, o más elevadas, bajo condensación y extracción de cloruro de hidrógeno líquido. Los vapores del reactor de síntesis de isocianato se conducen a una pequeña columna lateral, en cuyo extremo superior se extrae cloruro de hidrógeno líquido. Análogamente a la variante de procedimiento descrito anteriormente, la reacción para dar isocianato se lleva a cabo en un circuito de mezcla y una columna de reacción subsiguiente. De modo igualmente análogo se condensa fosgeno en su mayor parte en un desflematizador en la cabeza de la columna de reacción y se devuelve a la columna. La mezcla de fosgeno y cloruro de hidrógeno extraída en el desflematizador se alimenta a la columna lateral descrita anteriormente, que se acciona a la misma presión que la columna de reacción. En el condensador de cabeza de esta columna lateral se condensa cloruro de hidrógeno, que se devuelve por una parte a esta columna como reflujo, y por otra parte se extrae como líquido para empleo subsiguiente. La columna posee un tramo de concentración puro, pero no un tramo de descarga ni evaporador de circulación de cola, y por consiguiente sirve sólo para la purificación de cloruro de hidrógeno. La purificación del fosgeno extraído en la cabeza de esta columna se efectúa mediante recirculación en la cabeza de la columna de reacción. En una extracción de líquido de la columna de

reacción, análogamente a la primera variante de procedimiento descrita anteriormente, se extrae fosgeno líquido, y se alimenta a la reacción de amina-fosgeno en el circuito de mezcla. De modo igualmente análogo a la primera variante de procedimiento descrita, el fosgeno restante se extrae a través de la cabeza en una columna de separación de fosgeno restante que sigue a la columna de reacción, se condensa en dos etapas, y se devuelve al circuito de mezcla para la transformación en la reacción de amina-fosgeno.

En este procedimiento es desventajoso que la segunda columna para la separación y purificación de cloruro de hidrógeno en la columna lateral se acciona al mismo nivel de presión que la columna de reacción en la que tiene lugar la reacción para dar isocianato. De este modo se efectúa un acoplamiento no deseado de tramo de reacción y elaboración. La separación de fosgeno y cloruro de hidrógeno se puede llevar a cabo ventajosamente a presiones más elevadas o más reducidas que la reacción. De este modo, en la US 3544611, presiones elevadas, que son ventajosas para la separación de fosgeno y cloruro de hidrógeno, significan también temperaturas elevadas en el tramo de reacción de síntesis de isocianato, que conducen a reacciones secundarias y reducen considerablemente el rendimiento en isocianato. Por lo demás, la columna de reacción se emplea para la purificación de fosgeno mediante eliminación de restos de cloruro de hidrógeno en el tramo de concentración de la columna de reacción. Esto es igualmente un acoplamiento no deseado. Por lo demás, se llega a la saturación de fosgeno previsto para la reacción de amina-fosgeno, extraído en la descarga líquida de la columna de reacción, con cloruro de hidrógeno. Según el equilibrio gas-líquido se ajusta la concentración de cloruro de hidrógeno en la fase líquida, el fosgeno, correspondiente a la presión y la temperatura en este plato. Ya que la presión y la temperatura en la columna de reacción están predeterminadas por la reacción, no independientemente de la reacción se pueden ajustar condiciones más convenientes, en las que, a modo de ejemplo, la concentración de cloruro de hidrógeno en fosgeno es claramente más reducida.

En la segunda variante de procedimiento es desventajosa sobre todo la condensación de cloruro de hidrógeno, que se efectúa, a pesar de las presiones elevadas, a temperaturas muy bajas bajo consumo de energía elevado. En el caso de un derrame, de las presiones elevadas parte un elevado potencial de riesgo. Desde el punto de vista energético, también es desfavorable que se obtenga cloruro de hidrógeno como líquido. Por regla general, el cloruro de hidrógeno obtenido en la producción de isocianato se elabora en forma gaseosa de modo subsiguiente, a modo de ejemplo en una oxiclорación para la obtención de dicloruro de etileno, de modo que el cloruro de hidrógeno se debe evaporar de nuevo bajo consumo de energía.

En la GB 827376 se describe un procedimiento continuo para la obtención de isocianatos aromáticos mediante reacción de una amina en forma libre o como sal, que se puede descomponer fácilmente para dar la amina libre, y una disolución de fosgeno a una presión de más de $3 \cdot 10^5$ Pa, caracterizado porque los reactivos se introducen bajo mezclado simultáneamente en el extremo inferior de un reactor tubular vertical, en el que los productos de reacción ascienden rápidamente al extremo superior. La fase líquida se recoge en un depósito, del que se extraen para el aislamiento de isocianato. Este depósito puede ser un aparato de separación de fases, que se acciona bajo la misma presión, comunica con la descarga de líquido a través de un tubo rebosadero, y posee una válvula de estrangulamiento en la salida de líquido. El líquido separado en el depósito se alimenta a una columna, que se acciona bajo presión atmosférica o sobrepresión y temperatura elevada, mediante lo cual se separa fosgeno residual y cloruro de hidrógeno en forma de gas a través de la cabeza. A partir de la mezcla de fosgeno y cloruro de hidrógeno separada en el depósito se condensa el fosgeno excedente, y el cloruro de hidrógeno separado de este modo se descomprime y se descarga. Los reactivos se alimentan al reactor tubular con una bomba común, o con dos bombas separadas, o se mezclan en una tobera de mezclado Venturi, y desde ésta se introducen en el reactor tubular. La temperatura descrita en el reactor tubular asciende a 80-200°C, la presión es mayor que $3 \cdot 10^5$ Pa, como máximo la presión de vapor de la mezcla de reacción, y preferentemente 15 a $20 \cdot 10^5$ Pa.

Es desfavorable la pureza de cloruro de hidrógeno, muy reducida, ya que mediante condensación en una etapa a las presiones preferentes, de 15 a $20 \cdot 10^5$ Pa, en el cloruro de hidrógeno quedan cantidades considerables de fosgeno, que son muy molestas en el caso de un empleo subsiguiente de cloruro de hidrógeno para la oxiclорación, un proceso de Deacon o para la obtención de ácido clorhídrico acuoso. Es desfavorable el elevado contenido en cloruro de hidrógeno de fosgeno condensado, que se recicla en la reacción sin purificación adicional.

En la US 3381025 se describe un procedimiento para la obtención de metilen-bis(4-fenilisocianato) (MDI), diisocianato de 2,4-toluileno (TDI), polimetilen-poli(fenilisocianato) (MDI polímero). En este caso se utiliza el principio de refrigeración de ebullición, es decir, se evapora una mezcla de

- disolvente, fosgeno y cloruro de hidrógeno a temperatura de reacción. En este caso es favorable que la presión parcial de fosgeno se reduzca por la presencia de disolvente, y por lo tanto se puede condensar fosgeno más fácilmente. La condensación de fosgeno junto con el clorobenceno empleado como disolvente se efectúa mediante refrigeración de la mezcla gaseosa. La mezcla de fosgeno-disolvente se devuelve a la reacción, el cloruro de hidrógeno con cantidades residuales de fosgeno se destruye en un absorbedor. Se obtiene una mezcla al 22 % en peso de fosgeno en clorobenceno. En este procedimiento es desfavorable la separación de la mezcla de fosgeno-disolvente mediante enfriamiento a la temperatura de -30°C, muy baja. Por lo demás, la pérdida elevada de fosgeno con el cloruro de hidrógeno descargado, de un 3,4 % en moles de fosgeno en el cloruro de hidrógeno, es desfavorable desde el punto de vista económico, y crítica desde el punto de vista de seguridad técnica. Para la mayor parte de aplicaciones, como una oxícloración, un proceso de Deacon, o para la obtención de ácido clorhídrico, no se puede emplear esta corriente de cloruro de hidrógeno. Otro inconveniente es el elevado contenido en cloruro de hidrógeno de la mezcla de fosgeno-disolvente obtenida, ya que la solubilidad de cloruro de hidrógeno en esta mezcla es especialmente elevada a estas temperaturas.
- En la US 3381025 se lleva a cabo el fosgenizado de una amina orgánica primaria para dar el correspondiente isocianato en dos etapas a una temperatura < 60°C en la primera etapa, y de 100 a 190°C en la segunda etapa. De la segunda etapa de reacción se extrae una mezcla constituida por el disolvente inerte, fosgeno excedente, y el cloruro de hidrógeno formado, y el cloruro de hidrógeno se separa de la mezcla mediante enfriamiento de la misma a -20°C. La mezcla fría de fosgeno y disolvente obtenida se devuelve a la primera etapa de reacción. En este caso es desfavorable el fuerte enfriamiento de la mezcla necesario, que requiere costes de energía elevados e inversiones para agregados de enfriamiento. El enfriamiento es desfavorable en especial cuando la mezcla se debe calentar de nuevo a temperatura de reacción. Por lo demás, es desfavorable el elevado contenido en cloruro de hidrógeno de la mezcla de fosgeno-disolvente obtenida.
- En la WO 99/11597 se describe la separación de cloruro de hidrógeno y fosgeno bajo presión en una columna, que está post-conectada a un reactor para la obtención de cloroformiato. El reactor se acciona a presiones de 2 a 60 bar, preferentemente 6 a 40 bar. Presiones elevadas se consideran ventajosas para la separación de fosgeno y cloruro de hidrógeno, ya que los condensadores no se deben accionar entonces a bajas temperaturas.
- Otra posibilidad para la separación de fosgeno y cloruro de hidrógeno es el lavado. En la SU 1811161 se describe un procedimiento para la obtención de isocianatos mediante la reacción de aminas con fosgenos. Para la reacción con la amina se obtiene una disolución de fosgeno en el disolvente clorobenceno mediante absorción de fosgeno gaseoso en clorobenceno. La ventaja radica en el ahorro de costes energéticos, ya que sólo es necesaria una única condensación, y no se requiere una evaporación subsiguiente de fosgeno. Amina y disolución de fosgeno se hacen reaccionar en un reactor. En un separador de fases se separan fase gaseosa y líquida, que contiene isocianato, clorobenceno y fosgeno. La fase gaseosa extraída del separador de fases, constituida por cloruro de hidrógeno, fosgeno y clorobenceno, se condensa parcialmente y se alimenta a un absorbedor. La fase líquida se alimenta a una columna de arrastre de vapor, en la que se separan cloruro de hidrógeno y fosgeno a través de la cabeza, se condensan parcialmente, y después se alimentan igualmente al absorbedor. La fracción no condensable de la columna de arrastre de vapor se alimenta a la síntesis de fosgeno. En el absorbedor se absorbe el fosgeno con clorobenceno, que se separó por destilación de mezcla de isocianato/clorobenceno. La corriente de fosgeno/clorobenceno con aproximadamente un 70 % en peso de fosgeno se reúne con una corriente de fosgeno/clorobenceno de la síntesis de fosgeno con subsiguiente absorción en clorobenceno, y se emplea como disolución de fosgeno para la reacción de amina-fosgeno. La corriente de cloruro de hidrógeno que va a la cabeza a través del absorbedor se alimenta a un tratamiento subsiguiente, ya que aún contiene aproximadamente un 4 % en peso.
- En el documento no se da ninguna información sobre temperaturas y presiones, a las que se accionan el absorbedor o el reactor. En el procedimiento descrito en la SU 1811161 es desfavorable la pureza reducida, tanto del cloruro de hidrógeno gaseoso obtenido, con aproximadamente un 4 % en peso de fosgeno, como también la disolución líquida de fosgeno/clorobenceno, que contiene mayores cantidades de cloruro de hidrógeno debido a las bajas temperaturas del clorobenceno empleado para el lavado. Debido a la alta concentración de fosgeno, la corriente de cloruro de hidrógeno no se puede emplear para los fines habituales, como oxícloración, Deacon u obtención de ácido clorhídrico. Generalmente es sabido y, entre otros, también se ha publicado en I.I. Konstantinov, A. I. Kormucheshkina, Zhurnal Prikladnoi Khimii, 49 (3), páginas 596-599, 1976, así como la DE 3212510, la US 3574695 o la DE 3323882), que el cloruro de hidrógeno reacciona con aminas en la fosgenización a hidrocloruros, cuya reacción a isocianato requiere tiempos de residencia considerablemente más largos,

excesos de fosgeno y temperaturas. Además se observa una formación de productos secundarios elevada. Por consiguiente, la saturación de la disolución de fosgeno para la reacción con cloruro de hidrógeno conduce a mayores instalaciones, mayor retención de fosgeno, mayor consumo de energía y rendimiento reducido.

5 En la EP 0570799 se describe un procedimiento en el que la reacción entre amina y fosgeno para dar isocianato se lleva a cabo en fase gaseosa. La separación de la mezcla de cloruro de hidrógeno/fosgeno producida se describe por medio de condensación, absorción de fosgeno en un disolvente inerte mantenido a una temperatura de -10°C a 8°C, a modo de ejemplo clorobenceno o diclorobenceno, o mediante adsorción e hidrólisis en carbón activo.

10 En la US 3226410 se describe un procedimiento continuo para la obtención de isocianatos aromáticos mediante mezclado de una corriente de una amina aromática en una corriente de fosgeno en un reactor tubular con índices de Reynolds mayores que 2100, preferentemente 5000-2000000, y temperaturas de 60 a 90°C, preferentemente 80 a 85°C. La cantidad de fosgeno asciende al menos a 1 mol, preferentemente 6 a 12 moles, por mol de amina. La disolución de reacción se traslada entonces, en
15 caso dado tras calentamiento previo, a un segundo reactor, que está realizado como caldera o como columna, que posee una temperatura de 110 a 135°C, preferentemente 110 a 120°C. La concentración de amina asciende a un 2 hasta un 25 % en peso, preferentemente a un 5 hasta un 10 % en peso, la concentración de fosgeno a un 10 hasta un 100 % en peso, preferentemente un 10 a un 60 % en peso. La presión con la que la corriente de fosgeno se traslada al reactor tubular asciende a 50 hasta 170 psig.
20 Del segundo reactor se extrae la fase líquida, que contiene isocianato, disolvente, cantidades relativamente reducidas de productos secundarios, cloruro de hidrógeno y fosgeno, disuelto en disolvente por separado de la fase gaseosa, que contiene cloruro de hidrógeno, disolvente, fosgeno y trazas de isocianato. Como disolventes se emplean hidrocarburos clorados, que son inertes y poseen un punto de ebullición más reducido que el isocianato. Es especialmente preferente clorobenceno. Al segundo
25 reactor, con una presión de 45 psig o superior, se une un depósito de tiempo de residencia y un depósito de tampón, desde el cual se conduce, mediante regulación de nivel, a una columna para la eliminación de fosgeno excedente. Fosgeno, cloruro de hidrógeno y disolvente se extraen a través de la cabeza y se devuelven al depósito de fosgeno. El producto de cola, constituido por isocianato y disolvente, se conduce a la separación de disolvente por destilación en una etapa. El disolvente separado de isocianato
30 se emplea para la absorción de fosgeno residual a partir de la corriente de cloruro de hidrógeno. El fosgeno extraído en el segundo reactor y en el depósito de tampón se condensa en dos etapas, y se devuelve al depósito de fosgeno. La mezcla de fosgeno/cloruro de hidrógeno no condensada se conduce a un lavador, que se carga con el disolvente obtenido en la separación de disolvente. El gas no absorbido, principalmente cloruro de hidrógeno, se hace reaccionar a continuación con agua para dar
35 ácido clorhídrico acuoso en un absorbedor.

Además es conocida la separación química de fosgeno y cloruro de hidrógeno. En la WO 9831662 se describe la obtención de diisocianato de 3-(isocianatometil)-1,6-hexametileno mediante fosgenización de la correspondiente amina. Como capturador de cloruro de hidrógeno se añade una
40 amina terciaria, que precipita como hidrocioruro de amina. La mezcla se destila en presencia de un capturador de cloruro de hidrógeno. También en la DE 1233854 se enlaza el cloruro de hidrógeno formado mediante la adición de una amina terciaria. La adición de bases nitrogenadas orgánicas se aplica también en la DE 3000524 y la US 3211776.

En la JP 09208589 se emplea un compuesto metálico alcalino o alcalinotérreo, preferentemente una sal ligeramente ácida o un óxido, como óxido de calcio, para la recogida de cloruro de hidrógeno
45 formado en la reacción.

En la WO 9530663 se describe la síntesis de 1,3,5-triazinisocianatos funcionalizados, en la que, del mismo modo, el cloruro de hidrógeno se une mediante enlace químico, al menos parcialmente, en la reacción.

En este procedimiento es desfavorable la producción de producto sólido, que es difícil de
50 manejar desde el punto de vista técnico de procedimiento. La elaboración se dificulta considerablemente, ya que las sales de amonio formados cristalizan frecuentemente. Por lo demás, la introducción de una substancia auxiliar adicional hace el procedimiento poco rentable. Mediante las substancias auxiliares, en la fosgenización se pueden formar además diversos productos secundarios, que reducen la calidad del isocianato formado.

55 Por lo tanto, la tarea de la presente invención es separar mezclas de fosgeno y cloruro de hidrógeno de manera económica, es decir, con consumo de energía reducido, y bajo consideración de

aspectos de seguridad, con potencial de riesgo reducido en cloruro de hidrógeno lo más puro posible, y fosgeno puro.

Si en la separación de fosgeno y cloruro de hidrógeno queda cloruro de hidrógeno disuelto en el fosgeno recirculado, éste reacciona en la primera etapa de la fosgenización directamente con la amina libre para dar hidrocloreto de amina. No obstante, la velocidad de reacción de fosgenización de hidrocloreto es considerablemente menor que la de la amina libre, como se describe en I. I. Konstantinov, A. I. Kormucheshkina, Zhurnal Prikladnoi Khimii, 49 (3), páginas 596-599, 1976). Además, la reacción de hidrocloreto de amina con fosgeno para dar isocianato requiere temperaturas superiores y, por consiguiente, como se describe en la GB 1212249, tiende a la formación de productos secundarios intensificada, en especial a la formación de ureas. La inhibición de la formación de hidrocloreto de amina conduce, por consiguiente, a instalaciones más reducidas, retención de fosgeno menor, consumo de energía más reducido, y rendimiento más elevado. Ya que la solubilidad de hidrocloreto de amina en las correspondientes mezclas de reacción, y también en la mayor parte de disolventes adquiribles comercialmente, es muy reducida, mediante formación de hidrocloreto se presenta además el problema de la producción de producto sólido. Por lo tanto, es importante que las disoluciones de amina y fosgeno que se hacen reaccionar no contengan cloruro de hidrógeno disuelto.

El cloruro de hidrógeno formado in situ mediante la reacción de amina con fosgeno puede formar igualmente hidrocloreto de amina en una reacción sucesiva con la amina aún presente. Sin embargo, también se descubrió que existe una diferencia clara en el orden de magnitud de formación de hidrocloreto, y también la reacción completa con fosgeno, si el cloruro de hidrógeno se pone en contacto directamente al comienzo de la reacción con la amina presente en concentración elevada, y se forma de manera prácticamente cuantitativa hidrocloreto de amina, que precipita como producto sólido, o si cloruro de hidrógeno formado sólo en el transcurso de reacción reacciona con la amina, presente apenas en concentración muy reducida, para dar hidrocloreto de amina. La reacción entre amina y fosgeno es extremadamente rápida también a bajas temperaturas, de modo que la concentración de amina descende en gran medida al comienzo de la reacción. Hidrocloreto de amina constituido procedente de cloruro de hidrógeno formado in situ muestra una alta sobresaturación en la mezcla de reacción, actuando como disolvente el isocianato, presente ya en concentración más elevada. Por lo tanto, en contrapartida a hidrocloreto de amina formado directamente a partir de amina y cloruro de hidrógeno y precipitado como producto sólido, reacciona con fosgeno para dar cloruro de carbamilo con relativa velocidad.

Por consiguiente, es objeto de la presente invención un procedimiento para la separación parcial o completa de una mezcla de sustancias constituida por cloruro de hidrógeno y fosgeno, en caso dado disolventes, productos de bajo punto de ebullición e inertes, como se producen habitualmente en la obtención de isocianatos mediante reacción de aminas con fosgeno, caracterizado porque en primer lugar se lleva a cabo una condensación parcial o completa de fosgeno, después una destilación o reextracción en una columna para la eliminación de cloruro de hidrógeno del producto de cola fosgeno, y a continuación un lavado del producto de cabeza cloruro de hidrógeno con el disolvente de proceso para la absorción de fosgeno en el disolvente de proceso. Para la eliminación de restos de disolvente de fosgeno y/o cloruro de hidrógeno, a continuación se puede efectuar su purificación subsiguiente por medio de adsorción, a modo de ejemplo sobre carbón activo, o mediante otros métodos apropiados.

En el procedimiento según la invención, la separación parcial o completa de una mezcla de sustancias de cloruro de hidrógeno y fosgeno, y en caso dado los demás componentes citados, se efectúa mediante condensación parcial, en caso dado en varias etapas, a diferentes niveles de temperatura y presión, destilación o reextracción subsiguiente en una columna para la eliminación de cloruro de hidrógeno del fosgeno, y finalmente absorción del fosgeno remanente en la corriente de cloruro de hidrógeno en el disolvente de proceso. Este es clorobenceno, diclorobenceno, mezclas de ambos o tolueno.

En la cabeza del absorbedor se produce cloruro de hidrógeno sensiblemente puro, que se puede alimentar a un empleo subsiguiente. La corriente de fosgeno producida en la cola de la columna de destilación se devuelve a la síntesis de isocianato, preferentemente para la reacción con la amina en la primera etapa, a modo de ejemplo en un mezclador estático. No obstante, también se puede conducir a otra instalación de la parte de reacción o elaboración. La corriente de fosgeno/agente de lavado producida en la cola del absorbedor se devuelve igualmente a la síntesis de isocianato, es decir, al primero o uno de los siguientes reactores, o a una columna para la separación de fosgeno, o para la elaboración de la mezcla de reacción. En especial se puede emplear esta corriente como reflujo en una columna, a modo de ejemplo una columna de reacción. Esto es especialmente ventajoso, ya que, además de fosgeno y el agente de lavado, también contiene cloruro de hidrógeno, que se conduciría al

5 primer reactor para la formación de hidroccloruro de amina en el caso de recirculación. En caso dado, la corriente de cloruro de hidrógeno que abandona el absorbedor se puede someter a una purificación subsiguiente, en especial una adsorción sobre carbón activo, una adsorción por cambio de presión, un lavado subsiguiente u otro procedimiento de purificación subsiguiente. De este modo se pueden eliminar restos de componentes interferentes, en especial de hidrocarburos clorados, como los disolventes diclorobenceno o clorobenceno, de la corriente de cloruro de hidrógeno.

10 Habitualmente, además de cloruro de hidrógeno y fosgeno, la mezcla de fosgeno y cloruro de hidrógeno empleada para el procedimiento según la invención contiene disolventes en caso dado, como se indica anteriormente, como diclorobenceno, clorobenceno, tolueno, u otros productos, así como, en caso dado, productos de bajo punto de ebullición e inertes, como nitrógeno, monóxido de carbono, metano, tetracloruro de carbono o cloroformo.

15 La condensación parcial de fosgeno a partir de la mezcla producida, que contiene cloruro de hidrógeno, fosgeno, en caso dado disolventes e inertes, se efectúa en una etapa, o preferentemente en varias etapas, a temperaturas de -40°C, alcanzable por medio de agente refrigerantes, hasta 40°C, alcanzable por medio de agua refrigerante, según la presión en la parte de reacción. La destilación para la eliminación de cloruro de hidrógeno a partir del fosgeno recirculado se lleva a cabo a una temperatura de cola de 5 a 150°C, preferentemente 5 a 50°C, una presión de cabeza de 1 a 35 bar, preferentemente 1,5 a 4,0 bar, y una temperatura de cabeza de -20°C a 30°C, preferentemente de -10°C a 0°C. Alternativamente, el cloruro de hidrógeno se puede eliminar del fosgeno de recirculación también mediante reextracción con un gas inerte, como nitrógeno, el vapor de disolvente del proceso, fosgeno, u otra sustancia gaseosa o a evaporar. La temperatura de cabeza del absorbedor asciende a -40°C a 10°C, preferentemente de -15°C a 0°C, la temperatura de cola a -10°C hasta 30°C, preferentemente 0 a 10°C, y la presión de cabeza asciende a 1 hasta 35 bar, preferentemente 1,5 a 4,0 bar. De modo preferente, la corriente de agente de absorción se puede saturar previamente con cloruro de hidrógeno, para que la saturación del agente de absorción con cloruro de hidrógeno no tenga lugar en el lavador. El calor de disolución liberado de cloruro de hidrógeno en la corriente de agente de absorción se puede evacuar de manera externa en un cambiador de calor. Para la descarga del calor de disolución liberado de cloruro de hidrógeno en la corriente de agente de absorción se puede emplear alternativamente también una refrigeración intermedia en el absorbedor.

30 La condensación parcial previa es ventajosa por motivos energéticos, ya que la condensación se puede efectuar gradualmente a diferentes niveles de temperatura, y en caso dado presión. La subsiguiente destilación proporciona una corriente de fosgeno sensiblemente exenta de cloruro de hidrógeno, de modo que en la reacción con amina se puede formar considerablemente menos hidroccloruro de amina.

35 La ventaja de la absorción sucesiva de fosgeno a partir de la corriente de cloruro de hidrógeno es el ahorro de costes energéticos, ya que no es necesaria una condensación ni una evaporación subsiguiente del fosgeno remanente en la corriente de cloruro de hidrógeno. Se pueden conseguir ahorros energéticos especiales si la descarga del absorbedor que contiene fosgeno se alimenta al reactor de fosgenización como alimentación, o en caso dado a una columna de reacción, o a una columna para la separación de fosgeno, o para la elaboración de la mezcla de reacción como reflujo, mediante lo cual, si se da la ocasión en los últimos casos, se puede prescindir del condensador de cabeza de columna, y de la condensación parcial o completa de la corriente de vapores para la generación de un reflujo. De este modo se reduce considerablemente la energía.

La invención se explicará más detalladamente en el siguiente ejemplo.

45 Ejemplo

La separación de una mezcla de cloruro de hidrógeno/fosgeno se efectuó mediante condensación parcial, destilación en una columna de platos de burbujas, y subsiguiente absorción en un lavador post-conectado, mediante lo cual en la descarga de cola de la columna de destilación se puede obtener fosgeno muy puro, y en la descarga de cabeza del lavador se puede obtener cloruro de hidrógeno puro de modo conveniente desde el punto de vista económico, y simultáneamente a presiones reducidas, y con un potencial de riesgo reducido de este modo. A partir del cloruro de hidrógeno separado de este modo se eliminan restos de disolvente por medio de adsorción.

1) Condensación parcial de fosgeno

La condensación parcial de fosgeno a partir de una corriente de una síntesis de isocianato se

- llevó a cabo en dos cambiadores de calor sucesivos a 33°C (agua de refrigeración) y a -15°C (agua salina). La mezcla de cloruro de hidrógeno/fosgeno empleada ascendía a 3,26 kg/h. La corriente empleada contenía fosgeno, cloruro de hidrógeno, clorobenceno, los productos de bajo punto de ebullición e inertes típicos para una síntesis de isocianato. La composición era 2,43 kg/h de fosgeno (74,6 % en peso), 0,235 kg/h de cloruro de hidrógeno (7,2 % en peso), 0,56 kg/h de clorobenceno (17,3 % en peso), 0,0106 kg/h de CCl_4 (0,3 % en peso), 0,0169 kg/h de CHCl_3 (0,5 % en peso), 0,001 kg/h de dióxido de carbono (0,02 % en peso), y cantidades reducidas de nitrógeno (4 ppm). La mezcla obtenida se condujo a la siguiente columna de destilación en dos fases en la parte media.
- 2) Destilación para la eliminación de cloruro de hidrógeno a partir de fosgeno para la recuperación de fosgeno lo más puro posible
- Se empleó una columna de platos de burbujas con 33 platos de burbujas, poseyendo la pieza de descarga 22 calotas burbujas y la pieza de enriquecimiento 11 calotas de burbujas. El diámetro de la columna ascendía a 55 mm. La presión de cabeza ascendía a 2,5 bar abs., y la temperatura de cola ascendía a 38°C. La temperatura de cabeza de la columna ascendía a -9°C. Como tipo de evaporador se empleó un evaporador Robert, como condensador de cabeza una instalación de haz de tubos con 13 tubos.
- La mezcla obtenida a partir de la condensación parcial se alimentó a la columna entre la parte de descarga y de enriquecimiento. La temperatura de alimentación era 24,5°C. La alimentación, la mezcla de cloruro de hidrógeno/fosgeno/clorobenceno, se añadió entre parte de descarga y de enriquecimiento.
- Se extrajo una corriente total de 5,53 kg/h en la cola, que contenía 4,9 kg/h de fosgeno (89 % en peso), 0,0005 kg/h de cloruro de hidrógeno (100 ppm), 0,57 kg/h de clorobenceno (10 % en peso), 0,02 kg/h de CHCl_3 (0,3 % en peso) y 0,01 kg/h de CCl_4 (0,2 % en peso). Por consiguiente, la mezcla de fosgeno/clorobenceno extraída en la cola de la columna contenía cloruro de hidrógeno sólo en trazas reducidas, es decir, el fosgeno era muy puro respecto a cloruro de hidrógeno. El disolvente inerte clorobenceno no interfirió en una recirculación en la parte de reacción.
- La corriente de fosgeno/cloruro de hidrógeno extraída en la cabeza de la columna se condensó parcialmente en el condensador de cabeza, y se devolvió a la columna como reflujo. La cantidad de reflujo ascendía a 0,2 kg/h, siendo -20°C la temperatura de reflujo. En la corriente no condensable del condensador de cabeza, de 1,24 kg/h, se presentaba la siguiente composición: 0,92 kg/h de cloruro de hidrógeno (74 % en peso), 0,32 kg/h de fosgeno (26 % en peso), 0,2 % en peso de dióxido de carbono, 0,001 kg/h de monóxido de carbono (800 ppm), y cantidades reducidas de nitrógeno (140 ppm).
- 3) Absorbedor (lavador):
- Eliminación de fosgeno mediante lavado de la corriente de cloruro de hidrógeno
- Se empleó una columna de empaquetadura con un diámetro de 30 mm, que estaba cargada con tres tramas con anillos de tela metálica de 3 x 3 mm. La altura de apilado ascendía a 630 mm por trama en cada caso. La presión de cabeza ascendía a 2,2 bar abs., y la temperatura de cola ascendía a 6°C. La temperatura de cabeza de la columna ascendía a -8°C. La columna estaba equipada con un condensador de cabeza. En la cabeza de la columna se instaló un separador por gotas para evitar el arrastre concomitante de gotitas.
- La corriente alimentada de mezcla de cloruro de hidrógeno/fosgeno ascendía a 1,24 kg/h, y poseía la composición citada anteriormente. La temperatura de alimentación era -20°C. En la cabeza del lavador se introdujo una corriente de clorobenceno fría a -25°C de 1,32 kg/h. La composición ascendía a 1,3 kg/h de clorobenceno (99,6 % en peso), 0,003 kg/h de CCl_4 (0,2 % en peso) y 0,002 kg/h de CHCl_3 (0,2 % en peso). Para la descarga del calor de disolución liberado de cloruro de hidrógeno en el clorobenceno de lavado se empleó una refrigeración intermedia. El refrigerador intermedio se accionó a -30°C.
- La corriente de vapores producida en la cabeza del lavador se alimentó al condensador de cabeza, en el que se separaron sobre todo gotitas arrastradas concomitantemente. La fracción condensable se devolvió a la cola del lavador. La fracción no condensable de 0,87 kg/h tenía una composición de 0,86 kg/h de cloruro de hidrógeno (99,5 % en peso), 0,001 kg/h de fosgeno (0,1 % en peso), 0,001 kg/h de clorobenceno (0,1 % en peso), 0,001 kg/h de dióxido de carbono (0,1 % en peso), 0,001 kg/h de monóxido de carbono (0,1 % en peso), y 0,0005 kg/h de N_2 (500 ppm), y respectivamente cantidades reducidas de CCl_4 y CHCl_3 fosgeno (en cada caso 80 ppm). El condensador de cabeza se

5 accionó a -30°C . La corriente de cloruro de hidrógeno obtenida de este modo es muy pura (99,9 % en peso). La mezcla de clorobenceno/fosgeno extraída en la cola de la columna, de 1,69 kg/h, tenía la composición de 0,32 kg/h de fosgeno (19 % en peso), 1,3 kg/h de clorobenceno (78 % en peso), 0,05 kg/h de cloruro de hidrógeno (3 % en peso), 0,0027 kg/h de CCl_4 (0,2 % en peso), 0,002 kg/h de CHCl_3 (0,1 % en peso), y cantidades reducidas de nitrógeno (60 ppm).

4) Purificación subsiguiente de cloruro de hidrógeno de la separación de cloruro de hidrógeno/fosgeno

10 La descarga gaseosa en la cabeza del absorbedor se condujo a un filtro de carbón activo, en el que se adsorbieron restos de fosgeno y clorobenceno sobre el carbón activo. Se obtuvo una corriente de cloruro de hidrógeno muy pura, en la que ya no era identificable fosgeno o clorobenceno con análisis IR o GC inline.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la separación parcial o completa de una mezcla de sustancias constituida por cloruro de hidrógeno y fosgeno, en caso dado disolventes, y en caso dado productos de bajo punto de ebullición e inertes, como se producen habitualmente en la obtención de isocianatos mediante reacción de aminas con fosgeno, caracterizado porque en primer lugar se lleva a cabo una condensación parcial o completa de fosgeno, después una destilación o reextracción en una columna para la eliminación de cloruro de hidrógeno a partir del producto de cola fosgeno, y a continuación un lavado del producto de cabeza cloruro de hidrógeno con clorobenceno, diclorobenceno, mezclas de ambos o tolueno para la absorción de fosgeno en clorobenceno, diclorobenceno, mezclas de ambos o tolueno.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la condensación parcial o completa de fosgeno se lleva a cabo a temperaturas de -40°C a 40°C , y a presiones de 1 a 35 bar, preferentemente 3 a 16 bar.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la destilación para la eliminación de cloruro de hidrógeno a partir de fosgeno se lleva a cabo a una temperatura de cola de 5 a 150°C , preferentemente 5 a 50°C , una presión de cabeza de 1 a 35 bar, preferentemente 1,5 a 4,0 bar, y una temperatura de cabeza de -20°C a 30°C , preferentemente de -10°C a 0°C .
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el cloruro de hidrógeno se elimina mediante reextracción con un gas inerte, como nitrógeno, vapor de disolvente de proceso, fosgeno u otra sustancia gaseosa o a evaporar a partir de fosgeno.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la temperatura de cabeza del absorbedor asciende a -40°C hasta 10°C , preferentemente de -15°C a 0°C , la temperatura de cola asciende a -10°C hasta 30°C , preferentemente 0 a 10°C , y la presión de cabeza asciende a 1-35 bar, preferentemente 1,5-4,0 bar.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la corriente de agente de absorción para la absorción se saturó previamente con cloruro de hidrógeno, y en caso dado se descargó el calor de condensación.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el calor de condensación de cloruro de hidrógeno y fosgeno en el agente de absorción se descargó mediante una refrigeración intermedia en el absorbedor.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se lleva a cabo una purificación subsiguiente por medio de adsorción, preferentemente sobre carbón activo.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el lavado se efectúa con clorobenceno.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el fosgeno obtenido en la cola de la columna de destilación, o la disolución de fosgeno en la parte de reacción, se devuelve a una síntesis de isocianato.
- 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el fosgeno obtenido en la cola de la columna de destilación, o la disolución de fosgeno, se emplea como reflujo en columnas de destilación o reacción, o como disolución de lavado para el absorbedor o lavador.
- 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la disolución de fosgeno obtenida en la cola del absorbedor se devuelve a la parte de reacción de una síntesis de isocianato.
- 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la disolución de fosgeno obtenida en la cola de absorbedor o de la columna de lavado se emplea como reflujo en columnas de destilación o reacción, o como disolución de lavado para el absorbedor o lavador.
- 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el cloruro de hidrógeno obtenido se comprime a continuación.

15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el cloruro de hidrógeno obtenido se emplea a continuación para una obtención de dicloruro de etileno (cloruro de vinilo), o para un proceso de Deacon.