



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 353 960**

51 Int. Cl.:

C07C 263/10 (2006.01)

C07C 263/20 (2006.01)

C25B 1/26 (2006.01)

B01J 23/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03784115 .2**

96 Fecha de presentación : **30.07.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1529033**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.05.2005**

54

Título: **Procedimiento integrado para la producción de isocianatos.**

30

Prioridad: **02.08.2002 DE 102 35 476**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.03.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.03.2011

73

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

72

Inventor/es: **Walsdorff, Christian;**
Stroefer, Eckhard;
Deberdt, Filip;
Fiene, Martin;
Jacobs, Jan, D. y
Harth, Klaus;

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 353 960 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).

PROCEDIMIENTO INTEGRADO PARA LA PRODUCCIÓN DE ISOCIANATOS

DESCRIPCION

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de isocianatos.
- Los isocianatos y los compuestos de isocianato se producen según procedimientos conocidos mediante fosgenación de las aminas correspondientes. Para espumas de poliuretano se utilizan por ejemplo isocianatos aromáticos di- o polifuncionales de la serie difenilmetandiisocianato (MDI). A causa del proceso de producción después de la fosgenación y del tratamiento a continuación (separación del disolvente; desparación del MDI), se obtienen con frecuencia productos coloreados en oscuro, que a su vez producen espumas de poliuretano coloreadas en amarillo u otros materiales de poliuretano también coloreados. Esto no es deseado, ya que una coloración de este tipo perjudica el aspecto visual total y hace que aparezcan pequeñas faltas de homogeneidad, por ejemplo como estrías en las espumas obtenidas. Por ello se prefieren como materias primas isocianatos claros, o bien isocianatos que contengan una cantidad reducida de componentes colorantes.
- 10
- 15
- La presencia de bromo y yodo tiene además un efecto reductor de rendimiento a causa de la formación de productos secundarios. La separación de los productos secundarios lleva consigo una mayor complejidad de la separación. Durante la separación de los productos secundarios se pierde productor de valor adicional.
- 20
- En el documento WO 01/00569 se hace patente un procedimiento para la producción de isocianatos, que no presentan ninguna cantidad o sólo una cantidad reducida de componentes colorantes, que conduce sin pasos adicionales de post-tratamiento a isocianatos claros, que son adecuados para la producción de poliuretanos sin coloración o con sólo una coloración reducida. Este procedimiento está caracterizado porque durante la producción de los isocianatos se usa fosgeno, que presenta menos de 50 ppm de bromo o compuestos con contenido de bromo o de yodo o compuestos con contenido de yodo.
- 25
- 30
- Técnicamente se produce cloro a partir de cloruro de sodio, sal marina o sal calina. Normalmente se produce con ello cloro junto con sodio o sosa cáustica como producto de acoplamiento mediante la electrolisis de una solución de cloruro de sodio. Análogamente se usa cloruro de potasio para la producción de cloro además de potasio o potasa cáustica. Las sales usadas durante la electrolisis contienen normalmente compuestos de bromo y de yodo en cantidades de entre 30 y 3.000 ppm, que forman bromo o yodo durante la electrolisis.
- 35

En el procedimiento descrito anteriormente existe el inconveniente de la gran complejidad de limpieza que debe aplicarse para reducir el contenido de bromo o yodo usado para la fosgenación, hasta un punto tal que el fosgeno obtenido, usado para la producción de isocianato, presente el reducido contenido exigido de bromo, yodo, compuestos con contenido de bromo o de yodo.

Del documento EP-A 0 876 335 se conoce un procedimiento para la producción de isocianatos a partir de fosgeno y aminas, en el que el cloruro de hidrógeno que se obtiene durante la producción de isocianato se oxida electrolíticamente para obtener cloro. El cloro obtenido se recicla en la síntesis de fósgeno. Sin embargo la electrolisis de cloruro de hidrógeno está ligada a unos elevados costes de electricidad. También se obtiene en este procedimiento hidrógeno como producto de acoplamiento. Esto es peligroso por los aspectos de seguridad. En el documento citado se destaca que el hidrógeno generado electrolíticamente se usa para la producción de aminas a partir de los nitrocompuestos correspondientes. Esta ventaja desaparece sin embargo en el caso de que la producción de isoacianatos no se reintegre hasta la producción de las aminas a partir de los nitrocompuestos correspondientes. Aún así el hidrógeno formado durante la electrolisis de cloruro de hidrógeno no es suficiente para la reducción de los nitrocompuestos. Aparte de esto existe el inconveniente de que incluso unas trazas reducidas de compuestos orgánicos, por ejemplo restos de disolvente procedentes de la producción de isocianato, son perjudiciales en la delicada electrólisis de cloruro de hidrógeno, de tal modo que el cloruro de hidrógeno tiene que ser muy fino.

La tarea de la invención consiste en proporcionar un procedimiento eficiente para la producción de isocianatos claros, que pueda aclarar los isocianatos obtenidos sin recurrir a pasos adicionales de post-tratamiento, y en el que la complejidad para limpiar las materias primas usadas sea mínimo.

Esta tarea es resuelta mediante un procedimiento para producir isocianatos orgánicos claros con los pasos

- (a) aportación de una primera cantidad parcial de cloro, en donde el cloro de la primera cantidad parcial presente un contenido de bromo y yodo libre o enlazado < 400 ppm;
- (b) aportación de una segunda cantidad parcial de cloro;
- (c) transformación de la primera y de la segunda cantidad parcial de cloro con monóxido de carbono en fosgeno;
- (d) transformación del fosgeno del paso (c) con una o varias aminas primarias en los isocianatos correspondientes y cloruro de hidrógeno;

- (e) separación y dado el caso limpieza de los isocianatos formados en el paso (d);
- (f) separación y dado el caso limpieza del cloruro de hidrógeno formado en el paso (d);
- (g) oxidación catalítica al menos de una parte del cloruro de hidrógeno separado en el paso (f) con oxígeno en cloro;
- (h) separación del cloro formado en el paso (g) y uso de al menos una cantidad parcial del cloro separado como segunda parte parcial de cloro en el paso (b).

En el paso (a) se aporta una primera cantidad parcial de cloro. El cloro de la primera cantidad parcial presenta un contenido de bromo y yodo ligados o enlazados < 400 ppm. 1 ppm de bromo o yodo significa con ello 1 átomo de bromo o yodo por 1.000.000 de átomos de halógeno. El límite superior de 400 ppm se refiere con ello a la suma de ambos elementos.

Bromo y yodo pueden presentarse en el cloro en forma molecular (libre) como Br_2 o I_2 , o bien en forma enlazada, por ejemplo como BrCl e ICl .

En el campo técnico se conocen procedimientos para la producción de cloro correspondiente con un contenido reducido de bromo y yodo. Básicamente en el marco de la presente invención puede usarse cualquier cloro que cumpla la especificación antes citada, es decir, que presenta menos de unos 400 ppm de bromo y yodo. De este modo puede usarse por ejemplo cloro que se haya producido mediante procedimientos electrolíticos o mediante oxidación de cloruro de hidrógeno, por ejemplo según el proceso Deacon, siempre que el cloruro de hidrógeno usado presente un contenido de bromo y yodo suficientemente bajo.

En una forma de ejecución de la invención se genera el cloro de la primera cantidad parcial mediante electrolitos de una solución que contenga cloridiones. En general se trata de una solución de cloruro de sodio acuosa, una solución de sal calina acuosa o cloruro de hidrógeno acuoso (ácido clorhídrico).

De este modo pueden usarse productos de salida apropiados de forma correspondiente para la síntesis del cloro, que por sí mismos contengan poco bromo y yodo, por ejemplo sal pobre en bromo y yodo o ácido clorohídrico pobre en bromo y yodo. Las sales correspondientes pobres en bromo y yodo con un contenido total de bromo y yodo < 400 ppm se descomponen por ejemplo en Heilbronn (Alemania).

La producción de cloro con un contenido especialmente reducido de bromo puede realizarse, como se describe en el documento US 3,660,261, mediante tratamiento oxidativo de la sal utilizada para la electrolisis.

En otra forma de ejecución de la invención el cloro de la primera cantidad parcial se somete después de su producción a una etapa de enriquecimiento, en la que se enriquece con bromo y/o yodo.

Una posibilidad de enriquecimiento de bromo en cloro con contenido de bromo se describe en la Encyclopedia of Industrial Chemistry de Ullmann, 5^a edición, tomo A6, página 463 y la figura 70 en la página 465: durante el lavado de cloro gaseoso rico en bromo, con cloro líquido pobre en bromo en contracorriente, se empobrece en bromo el gas de cloro a limpiar y se enriquece con bromo el cloro líquido. Para poner en marcha una instalación correspondiente es necesario aportar una cantidad suficiente de cloro líquido pobre en bromo, a continuación puede fluidizarse una corriente parcial del cloro más pobre en bromo obtenido y usarse para lavar el cloro rico en bromo. Este procedimiento se lleva a cabo en columnas de rectificación con estructuras internas usuales eficaces para la separación como platos, cuerpos llenadores o empaquetaduras. El grado de enriquecimiento alcanzado de bromo o yodo depende, en el modo habitual para procedimientos de absorción y destilación, de los volúmenes de corriente, de las concentraciones y de las estructuras internas utilizadas. La dimensión de la columna de rectificación con base en el grado de enriquecimiento de bromo deseado es por ello una mera tarea rutinaria.

Alternativamente a esto es posible la extracción de bromo o yodo a partir de cloro mediante destilación, condensación selectiva del bromo o yodo en la corriente de cloro o mediante reacciones con productos que reaccionan selectivamente con bromo y/o yodo, como se describe por ejemplo en el documento JP 0075319. También se describen procedimientos adecuados en los documentos DE-OS 18 00 844, DE-AS 12 55 643 o DE-A1 197 26 530.

De forma preferida el cloro usado como primera cantidad parcial contiene menos de 200 ppm de bromo y yodo, de forma especialmente preferida menos de 50 ppm de bromo y yodo.

En un paso (b) se aporta una segunda cantidad parcial de cloro. Al principio de la ejecución del procedimiento conforme a la invención, es decir durante la “fase de arranque”, pero también al modificar la cantidad de producción durante la ejecución del procedimiento o durante la “fase de desconexión”, el cloro de la segunda cantidad parcial puede presentar el mismo o incluso un contenido claramente mayor de bromo y yodo, en especial el cloro de la primera y de la segunda cantidad parcial durante la fase inicial proceden de la misma fuente. Si el procedimiento conforme a la invención llega más allá de la fase inicial en su ejecución y se dispone de una cantidad suficiente de cloro, a partir del paso de

separación (h), como segunda cantidad parcial, esta cantidad parcial presentará en cualquier caso un contenido de bromo y yodo claramente menor que el cloro de la primera cantidad parcial, ya que el cloro recuperado en el paso (h) ya ha recorrido los pasos de la síntesis de fosgeno (c) y de la producción de isocianato (d). El bromo y el yodo contenidos en el cloro usado o en el fosgeno producido a partir de los mismos reaccionan durante la producción de isocianato (d), a través de bromados o iodados de núcleo y de cadena lateral, con las aminas y los isocianatos y permanecen enlazados con los mismos. De este modo se “extrae por lavado” bromo o yodo del cloro usado. Se produce un estado estacionario, que está caracterizado porque el cloro recuperado en el paso (h) y usado como segunda cantidad parcial presenta un contenido de bromo y yodo mucho menor que el cloro de la primera cantidad parcial o incluso carece de bromo o yodo, de tal manera que el cloro usado en el paso (c) presenta en total un contenido de bromo o yodo mucho menor que el cloro de la primera cantidad parcial alimentado al procedimiento. Con ello sólo el isocianato obtenido durante la fase inicial de la ejecución del procedimiento conforme a la invención está “contaminado” con contenidos de bromo y yodo relativamente elevados, mientras que el isocianato producido en una fase posterior sólo ha entrado en contacto con los contenidos de bromo y yodo estacionarios muy inferiores. La contaminación inicial puede reducirse por medio de que durante la fase inicial se use un cloro especialmente puro como cloro de la primera cantidad parcial.

Bajo condiciones estacionarias se usa de forma preferida fundamentalmente la cantidad total del cloro separado en el paso (h) como segunda cantidad parcial de cloro en el paso (b), y la primera cantidad parcial de cloro se calcula de tal modo, que la suma entre la primera y la segunda cantidad parcial permanezca constante. En otras palabras, las pérdidas de cloro que se producen en los pasos (c) a (h) se compensan solamente mediante la primera cantidad parcial.

Normalmente el porcentaje de la segunda cantidad parcial de cloro en la suma entre la primera y la segunda cantidad parcial de cloro es al menos del 70%.

Si el porcentaje de la segunda cantidad parcial (retroalimentada) de cloro en la suma entre la primera y la segunda cantidad parcial de cloro es por ejemplo de un 80%, en el caso de un contenido dado de bromo y yodo en el cloro usado sólo se introduce aproximadamente 1/5 de la cantidad de bromo y yodo, de lo que se introduciría sin el reciclado de cloro. De este modo en la primera cantidad parcial de cloro todavía pueden tolerarse contenidos de bromo y yodo relativamente altos, y aún así se obtienen isocianatos claros también sin pasos adicionales de pre- o post-tratamiento. Con esto puede prescindirse por completo también de la complejidad

ligada al enriquecimiento de bromo y yodo en el cloro usado. A la inversa, con el cloro pobre en bromo y yodo según el procedimiento conforme a la invención se consiguen unos grados de pureza del isocianato producido muy superiores a lo que ya sería el caso de todos modos.

5 En una etapa (c) se transforman en fosgeno la primera y la segunda cantidad parcial de cloro con monóxido de carbono. Procedimientos para la producción de fosgeno se describen en la Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, 3ª edición, tomo 13, páginas 494-500. De este modo puede obtenerse fosgeno mediante la transferencia de monóxido de carbono y cloro a través de carbono activo.

10 En una etapa (d) se transforma fosgeno con una o varias aminas en los isocianatos correspondientes y cloruro de hidrógeno. Esta reacción se designa también como fosgenación de las aminas. Las aminas usadas presentan al menos un grupo amino primario, de forma preferida dos, dado el caso también tres o más.

15 La producción de isocianato que tiene lugar en el marco del procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo de un modo conocido por el técnico mediante la transformación de una amina o de una mezcla entre dos o más aminas con fosgeno en una cantidad sobre-estoyométrica. Básicamente pueden aplicarse todos los procedimientos en los que se transforme una amina primaria o una mezcla de dos o más aminas primarias con uno o varios grupos aminos primarios con fosgeno, con la
20 formación de uno o varios isocianatos con uno o más grupos de isocianato.

25 En una forma de ejecución preferida de la invención se lleva a cabo la fosgenación de la amina o de las aminas en un disolvente o una mezcla de disolventes. Como disolventes pueden usarse todos los disolventes apropiados para la producción de isocianatos. De forma preferida se trata de hidrocarburos inertes aromáticos, alifáticos o alicíclicos o sus derivados halogenados. Ejemplos de estos disolventes son compuestos aromáticos como mono- o diclorobenzol, por ejemplo o-
30 diclorobenzol, toluol, xiloles, derivados naftalínicos como tetralina o decalina, alcanos con aproximadamente de 5 a aproximadamente 12 átomos de C como hexano, heptano, octano, nonano o decano, cicloalcano como ciclohexano, en gran medida éster y éter inerte como etil- o butilacetato, tetrahidrofurano, dioxano o difeniléter. También puede tomarse una corriente parcial del isocianato producido como disolvente o componente de disolvente.

35 Como aminas son apropiadas en principio todas las aminas primarias, que puedan reaccionar de forma adecuada con fosgeno para formar isocianatos. En principio son adecuadas todas las mono- o poliaminas primarias lineales a alineales, saturadas o no saturadas, alifáticas o cicloalifáticas o aromáticas, que puedan

transformarse con fosgeno en isocianatos. Ejemplos de aminas apropiadas son 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina, 1,5-pentametilendiamina, 1,6-hexametilendiamina y los homólogos superiores correspondientes de esta serie, isoforondiamina (IPDA), ciclohexilendiamina, ciclohexilamina, anilina, fenilelndiamina, p-toluidina, 1,5-naftilendiamina, 2,4- ó 2,6-toluilendiamina o sus mezclas, 4,4'-, 2,4'- ó 2,2'-difenilmetandiamina o sus mezclas, así como isómeros de molecularidad superior, oligómeros o polímeros derivados de las aminas y poliaminas antes citadas.

En una forma de ejecución preferida de la presente invención se usan como aminas los isómeros de difenilmetandiaminas (MDA) primarias o sus derivados oligoméricos o poliméricos, es decir, las aminas de la serie difenilmetandiamina. Difenilmetaldiamina, cuyos oligómeros o polímeros se obtienen por ejemplo mediante condensación de anilina con formaldehído. También estas oligoaminas o poliaminas o sus mezclas se usan en el marco de una forma de ejecución preferida de la invención. Aminas preferidas son asimismo hexametilendiamina, toluilendiamina e isoforondiamina.

La transformación (d) del fosgeno pobre en bromo y yodo con las aminas antes citadas puede realizarse de forma continua o discontinua en una o varias fases. Si se lleva a cabo una transformación en una fase, esta transformación se realiza de forma preferida a unos 40 a 200 °C, por ejemplo a unos 90 a 180 °C.

En una forma de ejecución preferida de la invención la transformación (d) se lleva a cabo en dos fases. Aquí se lleva a cabo en una fase, que también se llama fosgenación en frío, la transformación del fosgeno con la o las amina(s) a una temperatura de 0 a 160 °C, por ejemplo de 20 a 130 °C, en donde para la reacción entre amina y fosgeno transcurre un periodo de tiempo de aproximadamente 0,5 minutos a 2 horas. A continuación se aumenta en una segunda fase, que también se llama fosgenación en caliente, la temperatura dentro de un periodo de tiempo en general de aproximadamente 1 minuto a 5 horas, por ejemplo de aproximadamente 1 minuto a 3 horas, hasta 70 a 170 °C.

Durante la transformación (d) puede aplicarse en otra forma de ejecución de la invención una mayor presión, en general de hasta 100 bares o menos, de forma preferida 1 bar a unos 50 bares, de forma especialmente preferida 2 bares a 25 bares, en especial 3 bares a 12 bares. En otra forma de ejecución de la invención se trabaja aproximadamente con un 1 bar (presión ambiente). En otra forma de ejecución de la invención se trabaja con una presión inferior a la presión ambiente.

En un paso (e) se separan los isocianatos formados y, dado el caso, se limpian.

El fosgeno sobrante puede extraerse, a continuación de la transformación, a una temperatura de 50 a 180 °C. La extracción del disolvente se realiza de forma preferida a presión reducida, por ejemplo a una presión de 500 mbares o menos, de forma preferida de 100 mbares o menos. En general se separan con ello los diferentes componentes de disolvente en la serie de los puntos de ebullición, en donde también la separación de mezclas de los diferentes componentes es posible en una sola fase del procedimiento. A continuación puede fraccionarse el isocianato obtenido.

10 En un paso (f) se separa el cloruro de hidrógeno y, dado el caso, se limpia. El cloruro de hidrógeno se presenta durante la transformación (d) de fosgeno con amina normalmente en forma gaseosa en la mezcla con fosgeno y, normalmente, pequeñas cantidades de otros gases como monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno y trazas de los disolventes usados en la producción de isocianatos. El fosgeno y los
15 componentes secundarios de alto punto de ebullición pueden separarse mediante destilación. Se obtiene en una corriente que contiene fundamentalmente cloruro de hidrógeno. La trazas allí contenidas de compuestos orgánicos como fosgeno y restos de disolvente pueden extraerse en una fase de limpieza post-conectada mediante absorción, adsorción, destilación o extracción. Para la limpieza la corriente de
20 cloruro de hidrógeno también puede absorberse en agua o ácido clorhídrico diluido y, en otro paso, desorberse de nuevo después de la separación de componentes volátiles. Los restos de disolvente pueden extraerse también mediante combustión catalítica en al corriente de cloruro de hidrógeno. La corriente de cloruro de hidrógeno dado el caso así limpiada se alimenta a la oxidación de cloruro de hidrógeno catalítica.

25 En una forma de ejecución del procedimiento conforme a la invención, la limpieza de la corriente que contiene cloruro de hidrógeno mediante la transición a través de un lecho de limpieza y absorción de restos de disolvente, contenidos en la misma, sobre el lecho de limpieza.

El lecho de limpieza se compone de absorbentes adecuados, de forma preferida en forma de piezas como esferas, piezas extruidas o tabletas. Materiales apropiados que pueden plantearse como absorbentes son por ejemplo carbono activo, óxido de aluminio, óxido de titanio, dióxido de silicio, óxido de hierro, ceolitas y cribas moleculares. Los materiales apropiados pueden contener también óxidos metálicos o halogenuros metálicos, como óxidos o halogenuros de cobre/rutenio o
35 bien sus mezclas, sobre un portador de un material inorgánico refractario como óxido

de aluminio, óxido de titanio u óxido de silicio. Absorbentes preferidos son óxido de aluminio, carbono activo y alúminas.

En otra forma de ejecución del procedimiento conforme a la invención, la limpieza de la corriente que contiene cloruro de hidrógeno se realiza mediante
5 combustión catalítica de los restos de disolvente contenidos en la misma. Para esto se añade mezclando a la corriente que contiene cloruro de hidrógeno oxígeno o una corriente gaseosa que contenga oxígeno, por ejemplo aire, aire enriquecido con oxígeno, oxígeno técnico o limpio, y esta corriente se conduce a través de un lecho sólido de catalizador de oxidación. Los catalizadores apropiados
10 contienen por ejemplo óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de hierro, dióxido de titanio, dióxido de circonio o sus mezclas. La combustión catalítica de los restos de disolvente (hidrocarburos y/o hidrocarburos de cloro) en los catalizadores citados puede provocar ya una transformación parcial del cloruro de hidrógeno contenido en cloro. Esta transformación parcial puede ser por ejemplo de hasta un
15 40%, de forma preferida de hasta un 20%, por ejemplo aproximadamente del 5% al 20%.

La realización de la combustión catalítica como fase de limpieza puede contemplarse también como primera fase de una oxidación de cloruro de hidrógeno catalítica en dos fases, en donde la primera fase en los catalizadores citados
20 anteriormente se lleva a cabo hasta una transformación parcial y la segunda fase como paso (g), en los catalizadores que se describen a continuación que contienen rutenio, hasta la transformación total, por ejemplo una transformación de al menos el 70%, con relación a la primera ya la segunda fase. La primera fase, que se lleva a cabo en catalizadores económicos y relativamente insensibles, produce una oxidación
25 de las trazas de disolvente que conducen a residuos de coque, para formar dióxido de carbono. Por medio de esto, el catalizador de rutenio costoso usado en la segunda fase está protegido contra impurezas formadoras de coque.

En un paso (g) se produce la oxidación catalítica del cloruro de hidrógeno separado en el paso (f) con oxígeno para formar cloro.

30 Para esto se alimentan la corriente de cloruro de hidrógeno dado el caso limpiada, dado el caso una corriente inversa que contiene cloruro de hidrógeno, una corriente que contiene oxígeno y dado el caso una corriente inversa que contiene oxígeno, a una zona de oxidación y se oxida cloruro de hidrógeno, en presencia de un catalizador, parcialmente para producir cloro, en donde se obtiene una corriente de
35 gas de producto que contiene cloro, oxígeno no transformado, cloruro de hidrógeno no transformado y vapor de agua.

En el procedimiento catalítico conocido también como proceso Deacon se oxida cloruro de hidrógeno con oxígeno en una reacción equilibrada exotérmica para formar cloro, en donde aparece vapor de agua. Las temperaturas de reacción usuales son de entre 150 y 500 °C, y las presiones de reacción habituales son de entre 1 y 25
5 bares. Debido a que se trata de una reacción equilibrada, es conveniente trabajar a las temperaturas más bajas posibles, a las que el catalizador presenta todavía una actividad suficiente. Aparte de esto es conveniente usar oxígeno en cantidades sobreestoequiométricas. Es por ejemplo usual un excedente de oxígeno doble a cuádruple. Debido a que no son de temer pérdidas de selectividad, puede ser
10 ventajoso económicamente trabajar con presiones relativamente elevadas y, de forma correspondiente, con tiempos de permanencia más largos con relación a la presión normal.

Los catalizadores apropiados contienen óxido de rutenio, cloruro de rutenio u otros compuestos de rutenio sobre dióxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de
15 titanio o dióxido de circonio como portador. Los catalizadores apropiados pueden obtenerse por ejemplo mediante la aplicación de cloruro de rutenio sobre el portador y, a continuación, secado y calcinado. Los catalizadores adecuados pueden contener también, de forma complementaria a o en lugar de un compuesto de rutenio, compuestos de otros metales nobles, por ejemplo oro, paladio, platino, osmio, iridio,
20 plata, cobre o renio. Los catalizadores adecuados pueden contener además óxido de cromo(III).

Aparatos de reacción usuales, en los que se lleva a cabo la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno, son un reactor de lecho sólido o de lecho fluidizado. La oxidación de cloruro de hidrógeno puede llevarse a cabo en varias fases.

25 La oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno puede llevarse a cabo adiabáticamente o de forma preferida isotérmicamente o casi isotérmicamente, de forma discontinua, de forma preferida continuamente como procedimiento de fluido o sólido, de forma preferida como procedimiento de lecho sólido, de forma especialmente preferida en reactores de haz de tubos sobre catalizadores
30 heterogéneos a temperaturas de reactor de 180 a 500 °C, de forma preferida 200 a 400 °C, de forma especialmente preferida 220 a 350 °C y una presión de 1 a 25 bares, de forma preferida 1,2 a 20 bares, de forma especialmente preferida 1,5 a 17 bares y en especial 2,0 a 15 bares.

En el funcionamiento isotermo o casi isotermo pueden usarse también varios
35 reactores conectados en serie, es decir 2 a 10, de forma preferida 2 a 6, de forma especialmente preferida 2 a 5, en especial 2 a 3, con refrigeración intermedia

adicional. El oxígeno puede añadirse, o bien por completo junto con el cloruro de hidrógeno antes del primer reactor, o repartido por los diferentes reactores. Este conexasionado en serie de varios reactores puede reunirse también en un aparato.

Una forma de ejecución preferida consiste en que se usa una distribución de catalizador estructurada, en la que la actividad catalizadora aumenta en el sentido de la corriente. Una estructuración así de la distribución de catalizador puede realizarse mediante impregnación diferente de los portadores de catalizador con masa activa o mediante diferente dilución del catalizador con un material inerte. Como material inerte pueden usarse por ejemplo anillos, cilindros o esferas de dióxido de titanio, dióxido de circonio o sus mezclas, óxido de aluminio, esteatita, cerámica, vidrio, grafito o acero fino. En el caso del uso preferido de cuerpos de moldeo catalizadores, el material inerte debería tener de forma preferida unas dimensiones exteriores similares.

Como cuerpos de moldeo catalizadores son apropiados los moldes que se deseen, de forma preferida tabletas, anillos, cilindros, estrellas, ruedas de coche o esferas, de forma especialmente preferida anillos, cilindros o ramales de estrella.

Como catalizadores heterogéneos son especialmente adecuados compuestos de rutenio o compuestos de cobre sobre materiales portadores, que también pueden estar dopados y, dado el caso, se prefieren catalizadores de rutenio dopados. Como materiales portadores son apropiados por ejemplo dióxido de silicio, grafito, dióxido de titanio con estructura de rutilo o anatasa, dióxido de circonio, óxido de aluminio o sus mezclas, de forma especialmente preferida dióxido de aluminio γ o δ o bien sus mezclas.

Los catalizadores portadores de cobre o rutenio pueden obtenerse por ejemplo mediante impregnación del material portador con soluciones acuosas de CuCl_2 o RuCl_3 y, dado el caso, de un promotor para dopaje, de forma preferida en forma de sus cloruros. La conformación del catalizador puede realizarse después o de forma preferida antes de la impregnación del material portador.

Para el dopaje son adecuados como promotores metales alcalinos como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, de forma preferida litio, sodio y potasio, de forma especialmente preferida potasio, metales alcalinos térreos como magnesio, calcio, estroncio y bario, de forma preferida magnesio y calcio, de forma especialmente preferida magnesio, metales de tierras raras como escandio, itrio, lantano, cerio, praseodimio y neodimio, de forma preferida escandio, itrio, lantano y cerio, de forma especialmente preferida lantano y cerio, o bien sus mezclas.

Los cuerpos de moldeo pueden secarse a continuación a temperaturas de 100 a 400 °C, de forma preferida 100 a 300 °C, por ejemplo bajo una atmósfera de nitrógeno, argón o aire y, dado el caso, calcinarse. Los cuerpos de moldeo se secan de forma preferida primero a 100 a 150 °C y a continuación se calcinan a 200 a 400 °C.

5 La transformación de cloruro de hidrógeno en una ejecución sencilla puede limitarse del 15% al 19%, de forma preferida del 40% al 85%, de forma especialmente preferida del 50% al 70%. El cloruro de hidrógeno no transformado puede retroalimentarse después de la separación, parcial- o totalmente, a la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno. La relación volumétrica entre cloruro de
10 hidrógeno y oxígeno a la entrada del reactor es normalmente de entre 1:1 y 20:1, de forma preferida de entre 2:1 y 8:1, de forma especialmente preferida de entre 2:1 y 5:1.

La oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno presenta la ventaja, con relación a la generación de cloro mediante electrolisis de cloruro de hidrógeno, de
15 que no se necesita ninguna energía costosa, de que no aparece ningún hidrógeno peligroso bajo aspectos de seguridad como producto de acoplamiento, y de que el cloruro de hidrógeno alimentado no tiene que ser completamente puro.

El calor de reacción de la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno puede usarse de forma ventajosa para generar vapor de agua a alta presión. Éste puede
20 usarse para hacer funcionar el reactor de fosgenación y las columnas de destilación de isocianato.

En un paso (h) se separa el cloro formado. El paso de separación comprende normalmente varias fases, precisamente la separación y dado el caso la retroalimentación de cloruro de hidrógeno no transformado desde la corriente
25 gaseosa de producto de la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno, el secado de la corriente obtenida, fundamentalmente cloro y oxígeno, así como la separación de cloro desde la corriente secada.

La separación de cloruro de hidrógeno no transformado y de vapor de agua formado puede realizarse mediante la descondensación de ácido clorhídrico acuoso, a
30 partir de la corriente gaseosa de producto de la oxidación de cloruro de hidrógeno, mediante enfriamiento. El cloruro de hidrógeno puede absorberse también en ácido clorhídrico diluido o agua.

En una forma de ejecución de la invención, la separación del cloruro de hidrógeno se lleva a cabo como se describe a continuación. En una fase de absorción
35 la corriente gaseosa de producto de la oxidación de cloruro de hidrógeno se lleva a hacer contacto, en una zona de absorción, con ácido clorhídrico diluido o agua con

una concentración c_1 y se absorbe cloruro de hidrógeno en el ácido clorhídrico diluido, en donde se obtiene un ácido clorhídrico con concentración c_2 y una corriente gaseosa, que contiene cloro y oxígeno. En una fase de desorción se libera de nuevo el cloruro de hidrógeno absorbido desde el ácido clorhídrico con una
5 concentración c_2 en una zona de desorción. El cloruro de hidrógeno liberado puede retroalimentarse al menos parcialmente, de forma preferida completamente, como corriente inversa que contiene cloruro de hidrógeno hasta la zona de oxidación, en donde se obtiene cloro adicional desde el cloruro de hidrógeno retroalimentado. Con ello puede recuperarse un ácido clorhídrico diluido con concentración c_1 como
10 medio de absorción, que se retroalimenta a la zona de absorción. Con ello puede evacuarse por esclusa también una cantidad parcial del ácido clorhídrico diluido con concentración c_1 desde el procedimiento. Aparte de esto, como se describe en el documento EP-A 1 099 666, después de la separación de una parte del agua en una columna de baja presión puede retroalimentarse un ácido clorhídrico concentrado
15 hasta la zona de desorción de cloruro de hidrógeno.

Adecuado como medio de absorción es agua y cada ácido clorhídrico diluido, que no esté saturado con cloruro de hidrógeno. Normalmente su concentración c_1 tendrá hasta un 30% en peso de cloruro de hidrógeno, por ejemplo aproximadamente del 15% al 20% en peso. La temperatura de absorción es normalmente de 0 a 150 °C,
20 de forma preferida de 30 a 100 °C, la presión de absorción es normalmente de 0,5 a 20 bares, de forma preferida de 1 a 10 bares. La desorción se lleva a cabo de forma preferida en una columna de desorción. La presión de desorción es normalmente de 0,3 a 10 bares, de forma preferida de 0,5 a 5 bares. La elaboración de las corrientes de producto de la oxidación de cloruro de hidrógeno y la separación de cloruro de
25 hidrógeno puede realizarse también como en el documento EP-A 0 765 838.

Se obtiene una corriente gaseosa, que contiene cloro y oxígeno o se compone fundamentalmente de estos gases. Éste contiene normalmente todavía trazas de humedad. Normalmente se lleva a cabo por ello una fase de secado, en la que la corriente gaseosa formada por cloro y oxígeno se libera de trazas de humedad al
30 ponerse en contacto con medios de secado adecuados. Medios de secado adecuados son por ejemplo ácidos sulfúrico concentrados, cribas moleculares o adsorbentes higroscópicos.

Por último se separa cloro desde la corriente gaseosa secada. Con ello se obtiene también una corriente que contiene oxígeno, que puede retroalimentarse
35 como corriente inversa a la zona de oxidación. La separación de cloro se realiza de forma preferida mediante destilación, normalmente a una temperatura en un margen

de -20 a +50 °C y una presión en un margen de 1 a 20 bares en una columna de destilación con 10 a 100 suelos teóricos.

Permanece una corriente compuesta fundamentalmente por cloro, que está muy enriquecida con bromo y yodo con relación a la primera cantidad parcial de cloro usada, o que incluso ya no contiene fundamentalmente ningún bromo ni yodo más. Esta corriente de cloro se retroalimenta al menos en parte como segunda cantidad parcial de cloro en el paso (c).

La invención se explica a continuación con más detalle haciendo referencia a las figuras.

10 La figura muestra en un esquema en bloques una forma de ejecución del procedimiento conforme a la invención.

Una primera corriente parcial de cloro 34, que contiene menos de 400 ppm de bromo y yodo, una segunda corriente parcial de cloro 33 y una corriente de monóxido de carbono 35 se alimentan a la fase de síntesis de fosgeno 1 y allí se transforman en fosgeno, en donde se usa monóxido de carbono de forma preferida en exceso. La corriente gaseosa de producto obtenida 2, que contiene fundamentalmente fosgeno y monóxido de carbono y puede contener además también trazas de cloro, carbono de tetracloruro e inertes como nitrógeno, se alimenta a la fase de separación 3 y allí se divide, de forma preferida mediante descondensación de fosgeno o mediante destilación, en una corriente de gas de escape 4, que se compone fundamentalmente de monóxido de carbono y dado el caso puede contener trazas de cloro, y una corriente 5 de fosgeno. La corriente de monóxido de carbono 4 puede retroalimentarse también a la síntesis de fosgeno. La corriente de fosgeno 5 contiene también los porcentajes de bromo y yodo contenidos en el cloro usado. Estos pueden presentarse tanto en forma molecular como enlazados químicamente (por ejemplo como bromofosgeno). Esta corriente 5, una corriente 6 de amina, una corriente inversa de fosgeno 17 y una corriente inversa de disolvente 10 se alimentan a la fase de fosgenación 7, en donde tiene lugar la transformación de amina y fosgeno en isocianato y cloruro de hidrógeno. La fase de fosgenación 7 puede estar configurada por ejemplo como caldera de agitación, cascada de calderas de agitación, columna de reacción o reactor de tubos con órgano mezclador preconectado o conexionado de los aparatos antes citados. La fosgenación 7 puede llevarse a cabo en dos fases como fosgenación en frío con fosgenación en caliente a continuación. Se obtiene una corriente de producto líquida 8 que contiene disolventes, isocianato y productos secundarios (por ejemplo urea, oligómeros), de la que en la siguiente fase de separación 9, de forma preferida mediante destilación, se separa el disolvente. La

corriente de disolvente 10 se retroalimenta a la fase de fosgenación 7, reponiéndose las pérdidas de disolvente. La corriente de isocianato 11 remanente se separa en la fase de limpieza 12 en producto aprovechable 13 y producto de alto punto de ebullición 14. Dado el caso, los oligómeros que aparezcan como productos de alto punto de ebullición pueden considerarse también productos aprovechables. El cloruro de hidrógeno formado en la reacción de fosgenación y el fosgeno sobrante abandonan la fase de fosgenación 7 como corriente gaseosa 15, que puede contener también restos de disolvente, productos secundarios de bajo punto de ebullición, monóxido de carbono, dióxido de carbono así como gases inertes (por ejemplo nitrógeno, argón).

De ésta se separan en la fase de separación 16, de forma preferida mediante destilación, fosgeno y restos de disolvente y se retroalimentan como corriente inversa 17 a la fase de fosgenación 7. Permanece una corriente de cloruro de hidrógeno 18, que puede contener todavía trazas de disolvente, fosgeno o productos inertes. Ésta se libera dado el caso de trazas de disolvente en una fase de limpieza 19, de forma preferida mediante absorción. Se obtiene una corriente de cloruro de hidrógeno limpiada 20. Ésta y una corriente 21 que contiene oxígeno, una corriente inversa 31 que contiene oxígeno y una corriente inversa 37 que contiene cloruro de hidrógeno se alimentan a un reactor de oxidación de cloruro de hidrógeno 22, en el que se oxida cloruro de hidrógeno catalíticamente para formar cloro. Como corriente que contiene oxígeno pueden usarse por ejemplo oxígeno puro, oxígeno con un 94% de volumen procedente de una absorción por cambio de presión (oxígeno técnicamente limpio) o aire enriquecido con oxígeno. Se obtiene una corriente gaseosa de producto 23, que contiene fundamentalmente cloro, oxígeno no transformado y vapor de agua. La corriente gaseosa de producto 23 se introduce en un aparato de contacto de fases 24 y allí se lleva a hacer contacto con ácido clorhídrico diluido 25. La corriente 26 cargada con el cloruro de hidrógeno separado desde ácido clorhídrico de mayor concentración se alimenta a la columna de desorción 36, en la que se libera de nuevo el cloruro de hidrógeno absorbido y se alimenta como corriente inversa 37 al reactor de oxidación de cloruro de hidrógeno 22. El ácido clorhídrico diluido recuperado de la desorción se refrigera, dado el caso, y se retroalimenta parcialmente como corriente 38 al aparato de contacto de fases 24. Del aparato de contacto de fase 24 sale una corriente 27, liberada en gran medida de cloruro de hidrógeno, formada por cloro, oxígeno y vapor de agua, que se alimenta a una fase de secado 28. En la fase de secado la corriente gaseosa 27 se lleva a hacer contacto con un medio de absorción adecuado como ácidos sulfúricos, cribas moleculares u otros adsorbentes higroscópicos como silicagel o ceolitas y, de este modo, se libera de trazas de agua. La corriente gaseosa

29 secada formada por cloro y oxígeno se alimenta a la fase de separación 30, en la que se separa cloro de forma preferida mediante condensación. Se obtiene una corriente que contiene oxígeno, que puede contener también por ejemplo hasta un 10% en volumen de cloro, y se retroalimenta como corriente inversa 31 al reactor de oxidación de cloruro de hidrógeno. Para evitar la sedimentación de componentes gaseosos inertes como nitrógeno, argón (dado el caso procedente de la corriente 21 que contiene oxígeno, en el caso de que no se use oxígeno puro) o dióxido de carbono (de la fosgenación), está prevista una corriente de purgado 32. De la fase de separación 30 se obtiene asimismo una corriente 33 que contiene fundamentalmente cloro, la cual se retroalimenta a la fase de síntesis de fosgeno 1 como segunda corriente parcial de cloro.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para producir isocianatos orgánicos con los pasos

- 5 (a) aportación de una primera cantidad parcial de cloro, en donde el cloro de la primera cantidad parcial presenta un contenido de bromo y yodo libre o enlazado < 400 ppm;
- (b) aportación de una segunda cantidad parcial de cloro;
- (c) transformación de la primera y de la segunda cantidad parcial de cloro con monóxido de carbono en fosgeno;
- 10 (d) transformación del fosgeno del paso (c) con una o varias aminas primarias en los isocianatos correspondientes y cloruro de hidrógeno;
- (e) separación y dado el caso limpieza de los isocianatos formados en el paso (d);
- (f) separación y dado el caso limpieza del cloruro de hidrógeno formado en el paso (d);
- 15 (g) oxidación catalítica al menos de una parte del cloruro de hidrógeno separado en el paso (f) con oxígeno en cloro;
- (h) separación del cloro formado en el paso (g) y uso de al menos una cantidad parcial del cloro separado como segunda parte parcial de cloro en el paso (b).

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se obtiene el cloro de la primera cantidad parcial mediante electrolitos de una solución que contenga cloridiones.

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el cloro de la primera cantidad parcial se enriquece en una etapa de enriquecimiento con bromo y/o yodo.

30 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque fundamentalmente la cantidad total del cloro separado en el paso (h) se usa como segunda cantidad parcial de cloro en el paso (b), y la primera cantidad parcial de cloro se calcula de tal modo, que la suma entre la primera y la segunda cantidad parcial permanezca constante.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el porcentaje de la segunda cantidad parcial de cloro en la suma entre la primera y la segunda cantidad parcial de cloro es al menos del 70%.

35 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el cloro de la primera cantidad parcial presenta un contenido de bromo y yodo libre o enlazado < 100 ppm.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la oxidación de cloruro de hidrógeno (g) se lleva a cabo catalíticamente de forma heterogénea.

5 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la oxidación de cloruro de hidrógeno se lleva a cabo sobre un catalizador, que contiene óxido de rutenio sobre un portador, seleccionado del grupo formado por dióxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de circonio y sus mezclas.

10 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la amina o las aminas primarias están seleccionadas del grupo compuesto por los isómeros, monómeros y oligómeros de difenilmetandiaminas, isómeros de tolulendiaminas, isoforondiamina y hexametildiamina.

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la oxidación de cloruro de hidrógeno se lleva a cabo en un reactor de lecho sólido o de lecho fluidizado.

15 Sigue una hoja de dibujos.

