



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 643**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06013571 .2**

96 Fecha de presentación : **30.06.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1743882**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.01.2007**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de isocianatos.**

30 Prioridad: **13.07.2005 DE 105 32 663**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.05.2011

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

72 Inventor/es: **Bulan, Andreas;
Weber, Rainer;
Lorenz, Wolfgang;
Moormann, Gerhard;
Kämper, Friedhelm y
Keggenhoff, Berthold**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 359 643 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de isocianatos

Descripción

5 La presente invención se refiere a un procedimiento integrado para la preparación de isocianatos a partir de fosgeno y al menos una amina y la oxidación electroquímica del cloruro de hidrógeno que se produce a este respecto para dar cloro, devolviéndose el cloro para la preparación del fosgeno.

10 Durante la preparación de muchos compuestos orgánicos así como durante la preparación de materias brutas para la producción de polímeros se usa en la cadena de producción muy frecuentemente cloro como oxidante. Como producto secundario se produce a este respecto con frecuencia cloruro de hidrógeno. Por ejemplo, el cloro se usa en la preparación de isocianato, formándose como producto secundario cloruro de hidrógeno. El uso adicional del cloruro de hidrógeno puede realizarse, por ejemplo, mediante comercialización de la solución acuosa (ácido clorhídrico) o mediante el uso en síntesis de otros productos químicos. Las cantidades que se producen de cloruro de hidrógeno, sin embargo, no siempre se pueden comercializar completamente o usarse para otras síntesis. Además, el cloruro de hidrógeno puede usarse para síntesis solamente cuando se purifica anteriormente de forma correspondiente. Por otro lado, la comercialización la mayoría de las veces solamente es económica cuando el cloruro de hidrógeno o el ácido clorhídrico no se tienen que transportar a lo largo de extensos trayectos. Una de las posibilidades de uso más habituales para el cloruro de hidrógeno que se produce es el uso como materia bruta durante la producción de PVC, en el que se realiza la oxiclорación de etileno con cloruro de hidrógeno para dar dicloruro de etileno. La eliminación del cloruro de hidrógeno, por ejemplo, mediante neutralización con solución de sosa, no es atractiva desde el punto de vista económico y ecológico.

15 Por tanto, el modo de proceder deseado es un procedimiento de reciclaje para el cloruro de hidrógeno y la devolución del cloro y/o del hidrógeno al procedimiento de producción en el que se produce el cloruro de hidrógeno. A los procedimientos de reciclaje pertenecen la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento de Deacon, la electrolisis de cloruro de hidrógeno gaseoso así como la electrolisis de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno (ácido clorhídrico). De este modo se conoce, por ejemplo, por el documento WO 04/14845 un procedimiento integrado para la preparación de isocianatos y oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno de acuerdo con el procedimiento de Deacon y por el documento WO 97/24320, un procedimiento integrado para la preparación de isocianatos y electrolisis en fase gas de cloruro de hidrógeno.

20 Un resumen de procedimientos de reciclaje electroquímicos se proporciona en el artículo "Chlorine Regeneration from Anhydrous Hydrogen Chloride" de Dennie Turin Mah, publicado en "12th International Forum Electrolysis in Chemical Industry - Clean and Efficient Processing Electrochemical Technology for Synthesis, Separation, Recycle and Environmental Improvement, October 11-15, 1998, Sheraton Sand Key, Clearwater Beach, FL".

25 La oxidación de cloruro de hidrógeno catalítica de acuerdo con el procedimiento de Deacon como procedimiento de reciclaje, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 04/014845, tiene algunas desventajas en cuanto a la técnica del procedimiento. De este modo, la oxidación de cloruro de hidrógeno catalizada de forma heterogénea se puede ajustar solamente de manera limitada a diferentes estados de carga. El procedimiento de Deacon es claramente más sensible frente a modificaciones de carga que la electrolisis. También una modificación de la capacidad de una instalación a escala industrial para la oxidación de cloruro de hidrógeno catalítica está asociada a complejidad.

30 Una desventaja adicional de la oxidación de cloruro de hidrógeno catalítica es que el catalizador usado para la reacción es extraordinariamente sensible frente a contaminaciones en el cloruro de hidrógeno. Como consecuencia de una pérdida de actividad del catalizador disminuye drásticamente la capacidad de reciclaje. Al mismo tiempo, debido al menor rendimiento de la oxidación de cloruro de hidrógeno en el reactor, el procesamiento de los gases de reacción que salen del reactor (oxígeno, cloruro de hidrógeno, cloro, agua) se hace más complejo. Esto reduce en total claramente la rentabilidad del procedimiento de oxidación catalítico.

35 En el documento WO 97/24320 o EP 876 335 A se describe un procedimiento en el que el cloruro de hidrógeno que se produce durante la preparación de isocianato se transforma mediante electrolisis en fase gas en cloro y el cloro se devuelve a la preparación de fosgeno para la preparación del isocianato. En el caso especial de la preparación de toluilendiisocianato (TDI) se devuelve además hidrógeno a la preparación de diamina de toluileno (TDA). La transformación de cloruro de hidrógeno en cloro mediante electrolisis en la fase gas todavía no se ha probado a escala industrial y tiene la desventaja de que la realización a escala industrial plantea requisitos técnicos mayores a los elementos de construcción de la instalación, por ejemplo, con respecto a su resistencia a la presión y está asociada a una mayor complejidad en razón del aumento de la seguridad. Una desventaja adicional es que con la reacción incompleta del cloruro de hidrógeno se tiene que realizar una etapa adicional del procedimiento en la que se separa el cloro formado del exceso de cloruro de hidrógeno. Por tanto, de acuerdo con el documento EP 1 106 714 A se añade para la mejora de la reacción de la electrolisis en fase gas oxígeno al cloruro de hidrógeno gaseoso. En este sentido es desventajoso que con la reacción incompleta del oxígeno, el cloro formado se tenga que liberar de cloruro de hidrógeno y adicionalmente de oxígeno, por ejemplo, mediante licuación total.

Por lo demás, de acuerdo con el documento WO 97/24320 pueden usarse entre otros los denominados sistemas de electrolitos sólidos, por ejemplo, membranas Nafion®, apoyándose el ánodo y cátodo respectivamente sobre un lado de la membrana de intercambio iónico. El ánodo y cátodo pueden ser, por ejemplo, electrodos de difusión de gas. Como alternativa, el material catalíticamente activo que funciona como ánodo o cátodo puede estar introducido en la membrana de intercambio iónico o estar aplicado sobre la membrana de intercambio iónico. En esto es desventajoso que en el caso de una contaminación o daño de la membrana de intercambio iónico o del material catalíticamente activo se tiene que sustituir toda la unidad, que está compuesta de membrana de intercambio iónico y material catalíticamente activo de los electrodos.

La oxidación electroquímica de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno mediante el uso de un electrodo de difusión de gas como cátodo está descrita, por ejemplo, en los documentos WO 00/73538 y WO 02/18675. A este respecto se usa como catalizador para la reducción de oxígeno en el cátodo sulfuro de rodio. De acuerdo con el documento WO 02/18675, este catalizador es sustancialmente resistente frente a constituyentes orgánicos que pueden estar presentes como contaminaciones en el ácido clorhídrico y proceden, por ejemplo, de etapas de síntesis anteriores. Los constituyentes orgánicos alcanzan a través de la membrana de intercambio iónico desde el espacio del ánodo el espacio del cátodo. Las contaminaciones orgánicas conducen durante un tiempo de funcionamiento más prolongado de la electrolisis a un aumento de la tensión, que influye negativamente en la rentabilidad del procedimiento. Para la retirada de los constituyentes orgánicos se propone en el documento WO 02/18675 una purificación del ácido clorhídrico mediante carbón activado y eventualmente además mediante una resina de intercambio, por ejemplo, un tamiz molecular.

Por tanto, es objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de isocianatos con reciclaje del cloruro de hidrógeno que se produce durante la preparación de isocianato, que se pueda hacer funcionar de forma sencilla y segura. Particularmente, el procedimiento debe garantizar una puesta en marcha y desconexión rápidas así como un funcionamiento sencillo con diferentes estados de carga. También debe ser posible de manera sencilla un aumento de la capacidad.

Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de isocianatos que comprende las siguientes etapas:

- a) Preparación de fosgeno mediante reacción de cloro con monóxido de carbono
- b) Reacción del fosgeno formado de acuerdo con la etapa (a) con al menos una amina orgánica mediante formación de al menos un isocianato y de cloruro de hidrógeno
- c) Separación y procesamiento de los isocianatos formados en la etapa (b)
- d) Separación del cloruro de hidrógeno formado de acuerdo con la etapa (b)
- e) Preparación de una solución acuosa del cloruro de hidrógeno
- f) Purificación de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno por separación mediante vapor de agua, de tal forma que la proporción de disolvente orgánico asciende como máximo al 0,05 % en peso.
- g) Oxidación electroquímica de al menos una parte de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno para dar cloro
- h) Devolución de al menos una parte del cloro preparado de acuerdo con la etapa (g) a la preparación de fosgeno de acuerdo con la etapa (a).

El procedimiento de acuerdo con la invención es un procedimiento integrado para la preparación de isocianatos y la electrolisis de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno para la recuperación de cloro para la síntesis de fosgeno como producto de partida para la preparación de isocianato.

En la primera etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la preparación de fosgeno mediante reacción de cloro con monóxido de carbono. La síntesis de fosgeno se conoce suficientemente y se explica, por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der industriellen Chemie, 3ª edición, volumen 13, página 494-500. Otros procedimientos para la preparación de isocianatos están descritos, por ejemplo, en los documentos US 4764308 y WO 03/072237. A escala técnica, el fosgeno se prepara sobre todo mediante reacción de monóxido de carbono con cloro preferentemente con carbón activado como catalizador. La fuerte reacción en fase gas exotérmica se realiza a temperaturas de al menos 250 °C hasta como máximo 600 °C por norma en reactores de haces tubulares. La evacuación del calor de reacción puede realizarse de diferente manera, por ejemplo, mediante un agente de intercambio de calor líquido, tal como, por ejemplo, se describe en el documento WO 03/072237, o mediante enfriamiento por evaporación a través de un circuito de enfriamiento secundario con uso simultáneo del calor de reacción para la generación de vapor, tal como se desvela, por ejemplo, en el documento US 4764308.

A partir del fosgeno formado de acuerdo con la etapa (a) se forma mediante reacción con al menos una amina orgánica o una mezcla de dos o varias aminas en la siguiente etapa del procedimiento (b) al menos un isocianato. La etapa del procedimiento (b) se denomina en lo sucesivo también fosgenación. La reacción se realiza mediante formación de cloruro de hidrógeno como producto secundario.

La síntesis de isocianatos se conoce asimismo suficientemente del estado de la técnica, usándose por norma general fosgeno en un exceso estequiométrico con respecto a la amina. Habitualmente la fosgenación de acuerdo con (b) tiene lugar en la fase líquida, pudiendo estar disueltos el fosgeno y la amina en un disolvente. Son disolventes preferidos los hidrocarburos aromáticos clorados, tales como, por ejemplo, clorobenceno, *o*-

diclorobenceno, *p*-diclorobenceno, triclorobencenos, los correspondientes clorotoluenos o cloroxilenos, cloroetilbenceno, monoclorodifenilo, α - o β - naftilcloruro, éster etílico de ácido benzoico, éster dialquílico de ácido ftálico, diisodietilftalato, tolueno y xilenos. Otros ejemplos de disolventes adecuados se conocen del estado de la técnica. Tal como se conoce además del estado de la técnica, por ejemplo, por el documento WO 96/16028, como disolvente para el fosgeno puede funcionar asimismo el propio isocianato formado. En otra realización preferida, la fosgenación, particularmente de diaminas aromáticas y alifáticas adecuadas, tiene lugar en la fase gas, es decir, por encima del punto de ebullición de la amina. La fosgenación en fase gas está descrita, por ejemplo, en el documento EP 570 799 A. Las ventajas de este procedimiento con respecto a la fosgenación en fase líquida por lo demás habitual radican en el ahorro de energía debido a la minimización de un circuito complejo de disolvente y fosgeno.

Como aminas orgánicas son adecuadas en principio todas las aminas primarias con uno o varios grupos amino primarios, que pueden reaccionar con fosgeno con formación de uno o varios isocianatos con uno o varios grupos isocianato. Las aminas presentan al menos uno, preferentemente dos o eventualmente tres y más grupos amino primarios. De esta manera se consideran como aminas primarias orgánicas las aminas di- y/o poliaminas alifáticas, cicloalifáticas, alifáticas-aromáticas, aromáticas, tales como anilina, fenilaminas sustituidas con halógeno, por ejemplo, 4-clorofenilamina, 1,6-diaminohexano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-amino-ciclohexano, 2,4-, 2,6-diaminotolueno o sus mezclas, 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-difenilmetanodiamina o sus mezclas así como derivados isoméricos, oligoméricos o poliméricos de mayor peso molecular de las aminas y poliaminas que se han mencionado. Otras posibles aminas se conocen del estado de la técnica. Las aminas preferidas para la presente invención son las aminas de la serie difenilmetanodiamina (aminas monoméricas, oligoméricas y poliméricas), 2,4-, 2,6-diaminotolueno, isoforondiamina y hexametilendiamina. Durante la fosgenación se obtienen los correspondientes isocianatos diisocianatodifenilmetano (MDI, derivados monoméricos, oligoméricos y poliméricos), tolulendiisocianato (TDI), hexametilendiisocianato (HDI) e isoforondiisocianato (IPDI).

Las aminas pueden hacerse reaccionar con fosgeno en una reacción de un solo paso o de dos pasos o eventualmente de varios pasos. A este respecto es posible un funcionamiento continuo así como discontinuo.

Si se selecciona una fosgenación de un solo paso en la fase gas, la reacción se realiza por encima de la temperatura de ebullición de la amina preferentemente en el intervalo de un tiempo de contacto medio de 0,5 a 5 segundos y a temperaturas de 200 a 600 °C.

Durante la fosgenación en la fase líquida se usan habitualmente temperaturas de 20 a 240 °C y presiones de 0,1 MPa (1 bar) a aproximadamente 5 MPa (50 bar). La fosgenación en la fase líquida puede realizarse en un solo paso o en varios pasos, pudiéndose usar fosgeno en un exceso estequiométrico. A este respecto, la solución de amina y la solución de fosgeno se añan mediante un elemento de mezcla estático y a continuación se conducen, por ejemplo, desde abajo hacia arriba a través de una o varias columnas de reacción, en las que la mezcla termina de reaccionar para dar el isocianato deseado. Además de columnas de reacción que están provistas de elementos de mezcla adecuados también pueden usarse recipientes de reacción con dispositivo de agitación. Además de elementos de mezcla estáticos pueden aplicarse también elementos de mezcla dinámicos especiales. Los elementos de mezcla estáticos y dinámicos adecuados se conocen del estado de la técnica.

Por lo general, la preparación continua de isocianato en fase líquida a escala industrial se realiza en dos pasos. A este respecto, en el primer paso generalmente a temperaturas de como máximo 220 °C, preferentemente como máximo 160 °C a partir de amina y fosgeno se forma el cloruro de carbamoilo así como a partir de amina y cloruro de hidrógeno escindido, clorhidrato de amina. Este primer paso es fuertemente exotérmico. En el segundo paso se escinde el cloruro de carbamoilo para dar isocianato y cloruro de hidrógeno y el clorhidrato de amina se hace reaccionar para dar el cloruro de carbamoilo. El segundo paso se realiza por norma general a temperaturas de como mínimo 90 °C, preferentemente de 100 a 240 °C.

Después de la fosgenación de acuerdo con la etapa (b) se realiza de acuerdo con la invención en la etapa (c) la separación de los isocianatos formados durante la fosgenación. Esto tiene lugar separándose en primer lugar la mezcla de reacción de la fosgenación en una corriente de producto líquida y una gaseosa de un modo conocido por el experto en la materia. La corriente de producto líquida contiene esencialmente el isocianato o la mezcla de isocianatos, el disolvente así como una pequeña parte de fosgeno no reaccionado. La corriente de producto gaseosa está compuesta esencialmente de gas de cloruro de hidrógeno, fosgeno en exceso estequiométrico así como cantidades reducidas de disolvente y gases inertes, tales como, por ejemplo, nitrógeno y monóxido de carbono. Además, la corriente líquida se suministra de acuerdo con la etapa (c) a continuación a un procesamiento, preferentemente a un procesamiento destilativo, separándose sucesivamente el fosgeno así como el disolvente. Eventualmente se realiza de acuerdo con la etapa (c) además un procesamiento adicional de los isocianatos formados. Esto tiene lugar, por ejemplo, fraccionándose el producto de isocianato obtenido de un modo conocido por el experto en la materia.

El cloruro de hidrógeno obtenido durante la reacción de fosgeno con una amina orgánica contiene generalmente constituyentes orgánicos, que pueden molestar durante la oxidación electroquímica de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno de acuerdo con la etapa (g). A estos constituyentes orgánicos pertenecen, por ejemplo, los disolventes usados durante la preparación de isocianato, tales como clorobenceno, *o*-diclorobenceno o *p*-diclorobenceno. Si la electrolisis se realiza de acuerdo con el procedimiento de membrana, la membrana de

intercambio iónico podría verse perjudicada en su función mediante estos constituyentes orgánicos o mediante contaminaciones inorgánicas, tales como compuestos de hierro, silicio o aluminio. Las contaminaciones también pueden depositarse sobre la membrana de intercambio iónico y aumentar de este modo la tensión de la electrolisis. Si se usa durante la electrolisis un electrodo de difusión de gas como cátodo, entonces también puede desactivarse el catalizador del electrodo de difusión de gas mediante las contaminaciones inorgánicas u orgánicas. Por lo demás, estas contaminaciones pueden depositarse sobre el colector de corriente y empeorar de este modo el contacto entre el electrodo de difusión de gas y el colector de corriente, lo que tiene como consecuencia un aumento de la tensión. Si se usa para la electrolisis del ácido clorhídrico el procedimiento de diafragma, entonces pueden depositarse los constituyentes orgánicos e inorgánicos que se han mencionado sobre los electrodos de grafito y/o el diafragma y aumentar de este modo asimismo la tensión de la electrolisis.

De forma correspondiente a esto se realiza en una etapa adicional del procedimiento (d) la separación del cloruro de hidrógeno generado durante la fosgenación de acuerdo con la etapa (b) de la corriente de producto gaseosa. La corriente de producto gaseosa que se obtiene durante la separación del isocianato de acuerdo con la etapa (c) se trata de acuerdo con la etapa (d) de tal forma que el fosgeno se puede devolver de nuevo a la fosgenación y el cloruro de hidrógeno, a una oxidación electroquímica.

La separación del cloruro de hidrógeno de acuerdo con la etapa (d) se realiza en primer lugar separando el fosgeno de la corriente de producto gaseosa. La separación del fosgeno se consigue mediante licuación de fosgeno, por ejemplo, en uno o varios condensadores conectados en serie. La licuación se realiza preferentemente a temperaturas en el intervalo de -15 a -40 ° dependiendo del disolvente usado. Mediante esta refrigeración a baja temperatura pueden retirarse además partes de los restos del disolvente de la corriente de producto gaseosa.

Adicionalmente o como alternativa se puede eliminar por lavado el fosgeno con un disolvente frío o una mezcla de disolvente-fosgeno de la corriente de gas en uno o varios pasos. Como disolventes para esto son adecuados, por ejemplo, los disolventes ya usados en la fosgenación clorobenceno y *o*-diclorobenceno. La temperatura del disolvente o de la mezcla de disolvente-fosgeno para esto se encuentra en el intervalo de -15 a -46 °C.

El fosgeno separado de la corriente de producto gaseosa puede suministrarse de nuevo a la fosgenación de acuerdo con la etapa (b). El cloruro de hidrógeno obtenido después de la separación del fosgeno y una parte del resto de disolvente puede contener además de los gases inertes, tales como nitrógeno y monóxido de carbono, disolvente del 0,1 al 1 % en peso y fosgeno del 0,1 al 2 % en peso.

Eventualmente se realiza a continuación de acuerdo con la etapa (d) una purificación del cloruro de hidrógeno para reducir la proporción de disolvente. Esto puede realizarse, por ejemplo, mediante separación por congelación, conduciéndose dependiendo de las propiedades físicas del disolvente el cloruro de hidrógeno, por ejemplo, a través de una o varias trampas de enfriamiento.

En una forma de realización preferida de la purificación prevista eventualmente de acuerdo con la etapa (d) del cloruro de hidrógeno se atraviesan dos intercambiadores de calor conectados en serie por la corriente de cloruro de hidrógeno, separándose por congelación el disolvente a separar dependiendo del punto de solidificación, por ejemplo, a -40 °C. Los intercambiadores de calor se hacen funcionar de forma alterna, descongelando la corriente de gas en el respectivamente primer intercambiador de calor atravesado el disolvente separado por congelación previamente. El disolvente puede usarse de nuevo para la preparación de una solución de fosgeno. En el segundo intercambiador de calor posterior, que está equipado con un medio caloportador habitual para máquinas frigoríficas, por ejemplo, un compuesto de la serie de los frigenos, se enfría el gas por debajo del punto de solidificación del disolvente de tal forma que el mismo cristaliza. Después del procedimiento finalizado de descongelación y cristalización se conmuta la corriente de gas y la corriente de refrigerante de tal forma que se invierte la función de los intercambiadores de calor. La corriente de gas que contiene cloruro de hidrógeno puede empobrecerse de este modo hasta preferentemente como máximo 500 ppm, de forma particularmente preferente como máximo 50 ppm, de forma muy particularmente preferente como máximo a 20 ppm de contenido de disolvente.

Como alternativa, la purificación del cloruro de hidrógeno puede realizarse en dos intercambiadores de calor conectados en serie de acuerdo con el documento US 6 719 957. A este respecto el cloruro de hidrógeno se densifica hasta una presión de 0,5 a 2 MPa (de 5 a 20 bar), preferentemente de 1 a 1,5 MPa (de 10 a 15 bar) y el cloruro de hidrógeno gaseoso comprimido se suministra con una temperatura de 20 a 60 °C, preferentemente de 30 a 50 °C a un primer intercambiador de calor. En éste se enfría el cloruro de hidrógeno con un cloruro de hidrógeno frío de una temperatura de -10 a -30 °C que procede de un segundo intercambiador de calor. A este respecto condensan los constituyentes orgánicos que pueden suministrarse a una eliminación o a un nuevo uso. El cloruro de hidrógeno conducido en el primer intercambiador de calor abandona el mismo con una temperatura de -20 a 0 °C y se enfría en el segundo intercambiador de calor hasta una temperatura de -10 a -30 °C. El condensado que se produce en el segundo intercambiador de calor está compuesto de otros constituyentes orgánicos así como cantidades menores de cloruro de hidrógeno. Para evitar una pérdida de cloruro de hidrógeno se suministra el condensado que sale del segundo intercambiador de calor a una unidad de separación y evaporación. Ésta puede ser, por ejemplo, una columna de destilación en la que se expulsa el cloruro de hidrógeno del condensado y se devuelve al segundo intercambiador de calor. También es posible devolver el cloruro de hidrógeno expulsado al primer intercambiador de calor. El cloruro de hidrógeno enfriado en el segundo intercambiador de calor y liberado de

constituyentes orgánicos se conduce con una temperatura de -10 a -30 °C al primer intercambiador de calor. Después de calentamiento a de 10 a 30 °C el cloruro de hidrógeno liberado de constituyentes orgánicos abandona el primer intercambiador de calor.

5 En un procedimiento alternativo se realiza la purificación prevista eventualmente de acuerdo con la etapa (d) del cloruro de hidrógeno mediante adsorción de contaminaciones orgánicas, tales como restos de disolvente, en carbón activado. A este respecto se conduce, por ejemplo, el cloruro de hidrógeno después de retirada del exceso de fosgeno a una presión de 0 a 0,5 MPa (de 0 a 5 bar), preferentemente de 0,02 y 0,2 MPa (de 0,2 y 2 bar) sobre o a través de una carga de carbón activado. Las velocidades de circulación y tiempos de permanencia se adaptan a este respecto de un modo conocido por el experto en la materia al contenido de contaminaciones. La adsorción de
10 contaminaciones orgánicas es posible asimismo en otros agentes de adsorción adecuados, de este modo, por ejemplo, en zeolitas.

En un procedimiento alternativo adicional, para la purificación prevista eventualmente de acuerdo con la etapa (d) del cloruro de hidrógeno puede estar prevista una destilación del cloruro de hidrógeno. Ésta se realiza después de la condensación del cloruro de hidrógeno gaseoso. Durante la destilación del cloruro de hidrógeno condensado se
15 retira el cloruro de hidrógeno purificado como producto de cabeza de la destilación, realizándose la destilación en las condiciones conocidas por el experto en la materia, habituales para una destilación de este tipo, de presión, temperatura y similares.

A partir del cloruro de hidrógeno separado y eventualmente purificado de acuerdo con la etapa (d) se prepara después en la etapa (e) una solución acuosa de cloruro de hidrógeno. Para esto se suministra el cloruro de hidrógeno preferentemente a una absorción adiabática de cloruro de hidrógeno que se realiza en una columna de absorción con adición de un agente de absorción adecuado. En una forma de realización preferente, el agente de absorción está compuesto de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno (ácido clorhídrico) en el intervalo de concentración de hasta el 20 % en peso, preferentemente del 16 al 18 % en peso. Como alternativa también puede usarse un ácido clorhídrico de menor concentración o agua desalinizada o un condensado de vapor. La absorción adiabática de cloruro de hidrógeno en ácido clorhídrico acuoso para la preparación de ácido clorhídrico concentrado se conoce ya del estado de la técnica. La absorción se realiza, por ejemplo, mediante introducción de la corriente de cloruro de hidrógeno en la parte inferior de una columna de absorción, en la que la columna de absorción está equipada con elementos de intercambio de sustancias, tales como, por ejemplo, fondos de tamiz o empaquetaduras. Sobre la parte superior de la columna de absorción por encima de los elementos de intercambio de sustancias se aplica el agente de absorción. El gas de cloruro de hidrógeno se absorbe en contracorriente a los elementos de intercambio de sustancias en el agente de absorción, es decir, se disuelve.
20
25
30

La corriente de gas que sale por la cabeza de la columna de absorción, los gases, está compuesta en el intervalo de temperaturas habitual del procedimiento de 90 a 120 °C, preferentemente de 105 a 109 °C, esencialmente de vapor de agua. Además de esto están contenidos además cloruro de hidrógeno, gases inertes tales como nitrógeno y monóxido de carbono así como fosgeno que todavía no ha terminado de reaccionar con agua y cantidades residuales de disolvente. Para la separación de las fracciones condensables, tales como agua, ácido clorhídrico y restos de disolvente y para la evacuación del calor de condensación se suministra la corriente de cabeza gaseosa preferentemente a una unidad de condensación. Esta unidad de condensación puede estar compuesta, por ejemplo, de uno o varios intercambiadores de calor de haces tubulares que se hacen funcionar mediante agua de refrigeración conectados uno detrás de otro. La salida líquida de este sistema de condensación se suministra a continuación preferentemente a un separador para separar las fracciones condensadas de disolvente de la fase acuosa de ácido clorhídrico. En el caso de este separador se trata preferentemente de un separador de fases estático. Mediante los correspondientes elementos de separación en este separador se puede reforzar la separación de la fase orgánica y acuosa. La fase orgánica separada se lleva a un lugar de aprovechamiento adecuado. La fase de ácido clorhídrico empobrecida en disolvente puede devolverse a la parte superior de la columna de absorción.
35
40
45

La solución acuosa de cloruro de hidrógeno (ácido clorhídrico) que sale por la zona inferior de la columna de absorción puede enfriarse en caso necesario con una unidad de enfriamiento adecuada para esto, purificarse eventualmente de acuerdo con la etapa (f) y suministrarse a continuación a la oxidación electroquímica de acuerdo con la etapa (g). Este ácido clorhídrico generalmente de aproximadamente el 24 al 30 % en peso, preferentemente del 27 al 30 % en peso, denominado en lo sucesivo también ácido clorhídrico concentrado, contiene proporciones de disolvente de preferentemente como máximo el 0,05 % en peso, de forma particularmente preferente como máximo del 0,005 % en peso. El contenido de fosgeno del ácido clorhídrico asciende preferentemente a del 0,1 al 0,0001 % en peso, sin embargo, también puede ascender a menos del 0,0001 % en peso.
50

La solución acuosa de cloruro de hidrógeno se somete eventualmente en una etapa (f) a una purificación, particularmente para la disminución adicional de la proporción de disolvente y del contenido de fosgeno. Ésta puede tener lugar mediante reextracción en una columna de un modo conocido por el experto en la materia, por ejemplo, mediante introducción del ácido clorhídrico concentrado en una columna de empaquetadura que está provista de un evaporador de recirculación o una alimentación de vapor. Mientras que los gases de la columna de reextracción pueden conducirse de vuelta a la columna de absorción, la descarga líquida de la columna puede suministrarse como ácido clorhídrico concentrado purificado, eventualmente a través de un refrigerador, a la electrolisis de ácido clorhídrico de acuerdo con la etapa (g). En lugar de realizar la reextracción en una columna de reextracción
55
60

separada, también puede realizarse en la propia columna de absorción mediante introducción directa de vapor, preferentemente en la parte de salida dispuesta debajo de la columna de absorción. En lugar de la reextracción en la columna de absorción también puede reducirse mediante destilación parcial con ayuda de un intercambiador de calor posterior a la columna de absorción la proporción de disolvente en el cloruro de hidrógeno.

- 5 Por lo demás, la solución acuosa de cloruro de hidrógeno se somete en la etapa prevista eventualmente (f) a una purificación para la retirada de compuestos de hierro, aluminio y/o silicio. Preferentemente, la retirada de compuestos de hierro, aluminio y/o silicio se realiza mediante intercambiadores iónicos que forman quelato. Tales intercambiadores iónicos están disponibles en el mercado.

- 10 De este modo, por ejemplo, la retirada de compuestos de hierro puede realizarse mediante intercambiadores iónicos del tipo Amberjet 4400Cl de la empresa Rohm&Haas o Lewatit M500 de la empresa LANXESS. Preferentemente, la concentración del ácido clorhídrico para la retirada de hierro asciende como mínimo al 8 % en peso.

Para la retirada de compuestos que contienen hierro también puede estar prevista una precipitación como compuestos difícilmente solubles y una filtración posterior.

- 15 Después de la preparación de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno de acuerdo con la etapa (e) así como eventualmente después de una purificación de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno de acuerdo con la etapa (f), el ácido clorhídrico se suministra a una celda de electrolisis. La oxidación electroquímica del ácido clorhídrico de acuerdo con la etapa (g) puede realizarse de acuerdo con el procedimiento de membrana o de acuerdo con el procedimiento de diafragma en una celda de electrolisis de dos espacios, que está compuesta de un espacio de ánodo y un espacio de cátodo, o en una celda de electrolisis de tres espacios, que está compuesta de espacio de ánodo, espacio de cátodo y un espacio de electrolito entre el espacio de ánodo y el de cátodo. Preferentemente se selecciona una celda de electrolisis de dos espacios. En el procedimiento de membrana, el espacio de ánodo está separado del espacio de cátodo mediante una membrana de intercambio iónico (denominada en lo sucesivo de forma simplificada también membrana), particularmente una membrana de intercambio catiónico, en el procedimiento de diafragma, mediante un diafragma. La separación de los electrodos (ánodo y cátodo) del diafragma o de la membrana asciende preferentemente a de 0 a 3 mm, de forma particularmente preferentemente de 0 a 2 mm. Las membranas de intercambio iónico adecuadas están disponibles en el mercado, tales como, por ejemplo, membranas de intercambio iónico de una sola capa con grupos de ácido sulfónico. Por ejemplo, se puede usar una membrana de la empresa DuPont del tipo Nafion® 117.

- 30 Como diafragma puede usarse, por ejemplo, un diagrama tejido de acuerdo con el documento DE 3 321 159 A. Para esto pueden usarse hilos de plástico. De este modo pueden usarse, por ejemplo, tejidos de policloruro de vinilo (PVC) o polifluoruro de vinilideno (PVDF) o incluso de tejidos mixtos con hilos de PVC y PVDF. Los hilos de urdidumbre o trama pueden estar compuestos a este respecto además de por hilos monofilamento, de multifilamento, tal como se describe en el documento DE 3 321 159 A. Además del tejido del diafragma, el tejido puede espesarse con el fin de la optimización de la permeabilidad a gas, por ejemplo, mediante calandrado.

- 35 En la electrolisis de ácido clorhídrico de acuerdo con el procedimiento de diafragma o el procedimiento de membrana pueden usarse electrodos que contienen grafito, estando compuestos el ánodo y/o el cátodo de forma preferente esencialmente de grafito. Se usan de forma particularmente preferente electrodos bipolares de grafito. Una forma de realización particularmente ventajosa de los cátodos consiste de acuerdo con el documento DE 4 417 744 A en que particularmente los cátodos, sin embargo, también los ánodos de grafito están provistos de un revestimiento que contiene metales nobles, por ejemplo, iridio.

- 45 Los ánodos de grafito presentan particularmente una forma geométrica, tal como se conoce por el documento DE 3 041 897 A. Los cátodos presentan preferentemente una estructura similar a los ánodos. La forma del ánodo y/o cátodo presenta surcos, ranuras, muescas, cavidades o similares dispuestos preferentemente de modo vertical. Estos surcos sirven esencialmente para desviar hacia arriba el gas que se forma durante la electrolisis, es decir, cloro e hidrógeno, de la estrecha hendidura entre el respectivo electrodo y el diafragma o la membrana. De forma particularmente preferente, los surcos tienen una profundidad de 5 a 35 mm, de forma muy particularmente preferente de 15 a 25 mm y una anchura de preferentemente 1 a 5 mm. Entre dos surcos adyacentes, dispuestos esencialmente paralelos entre sí, la separación asciende a de 4 a 6 mm. En otra posible realización de los surcos varía la profundidad y/o la anchura de los surcos a lo largo de su longitud. De este modo, la profundidad de los surcos puede ascender a de 12 a 15 mm en el extremo inferior de los surcos y de 20 a 30 mm en el extremo superior de los surcos.

El ácido clorhídrico se usa como electrolito tanto en el espacio del ánodo como en el espacio del cátodo. Durante la electrolisis se genera cloro en el ánodo, hidrógeno en el cátodo.

- 55 Un funcionamiento preferido de la oxidación electroquímica de ácido clorhídrico consiste en que al ácido clorhídrico, que sirve en el espacio de cátodo como electrolito, se añaden iones metálicos del grupo de los metales de platino, preferentemente platino y/o paladio. De este modo pueden añadirse, por ejemplo, soluciones del ácido de hexacloroplatinato (IV) (H_2PtCl_6) o soluciones del tetracloropaladio disódico (II) (Na_2PdCl_4) o incluso sus mezclas. La adición puede realizarse de forma continua o discontinua. La adición de iones metálicos al ácido clorhídrico en el

espacio de cátodo sirve para el mantenimiento de una baja tensión de electrolisis en el intervalo de 1,6 a 2,1 V, en comparación con de 2,2 a 2,3 V sin adición de iones metálicos, a 5 kA/m² y de 70 a 80 °C y un ácido clorhídrico preferentemente del 15 al 25 %, de forma particularmente preferente aproximadamente del 20 %. De acuerdo con esto se añade una cantidad de iones metálicos que es suficiente para mantener la tensión de electrolisis en el intervalo de 1,8 a 2,1. Esto significa que con la tensión de electrolisis creciente durante el funcionamiento aumenta la adición de iones metálicos.

La electrolisis de acuerdo con la etapa (g) se realiza preferentemente a una temperatura de 50 a 90 °C. La concentración de la solución acuosa usada de cloruro de hidrógeno asciende preferentemente a del 15 al 25 % en peso. La electrolisis puede realizarse a una presión absoluta de 0,1 MPa (1 bar) o incluso a una mayor presión de hasta 0,2 MPa (2 bar). En general son posibles presiones mayores, sin embargo, requieren una complejidad correspondientemente mayor durante la construcción de la celda de electrolisis. La diferencia de presión entre la cámara de ánodo y la cámara de cátodo asciende preferentemente a de 0 a 1000 Pa (de 0 a 10 mbar), de forma particularmente preferente aproximadamente a 100 Pa (1 mbar), de tal forma que debido a la mayor presión en el lado del ánodo alcanzan trazas del gas de cloro formado a través del diafragma el lado del cátodo y de este modo se pueden mezclar con el hidrógeno formado catódicamente.

En una forma de realización alternativa, la oxidación electroquímica de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno se realiza de acuerdo con la etapa (g) de acuerdo con el procedimiento de membrana con un electrodo de difusión de gas como cátodo. A este respecto, la celda de electrolisis puede estar compuesta tanto de dos cámaras como de tres cámaras, sin embargo, preferentemente de dos cámaras. A la semicelda de cátodo se suministra un gas que contiene oxígeno, por ejemplo, oxígeno, aire o aire enriquecido en oxígeno. El oxígeno se reduce en el electrodo de difusión de gas, formándose agua. A la semicelda de ánodo se suministra la solución acuosa de cloruro de hidrógeno, oxidándose el cloruro de hidrógeno en el ánodo para dar cloro. La semicelda de ánodo y la semicelda de cátodo están separadas entre sí mediante una membrana de intercambio catiónico. La electrolisis de ácido clorhídrico mediante el uso de un electrodo de difusión de gas como cátodo está descrita, por ejemplo, en el documento WO 00/73538.

La celda de electrolisis puede estar compuesta de un material no metálico de acuerdo con el documento DE 103 47 703 A o de un material metálico. Como material metálico para la celda de electrolisis es adecuado, por ejemplo, titanio o una aleación de titanio, tal como una aleación de titanio-paladio. A este respecto, las semicarcasas para la semicelda de ánodo y cátodo, el distribuidor de corriente y los suministros de corriente están fabricados a partir de titanio o una aleación de titanio.

El ánodo puede estar realizado, por ejemplo, de acuerdo con el documento DE 102 34 806 A. A este respecto, el ánodo está compuesto de metal, preferentemente de titanio con un revestimiento de óxido de metal noble, por ejemplo, de óxido de rutenio. Además, el ánodo de titanio de acuerdo con el documento DE 102 00 072 A puede presentar una capa intermedia de carburo de titanio o boruro de titanio, que se aplica mediante proyección de plasma o a la llama sobre el ánodo de titanio, antes de que se aplique el revestimiento de un óxido de metal noble. De acuerdo con el documento DE 102 34 806 A, el ánodo de metal presenta aberturas para el paso del gas formado durante la electrolisis, presentando las aberturas preferentemente estructuras conductoras que desvían el gas formado al lado opuesto a la membrana de intercambio iónico del ánodo de metal. A este respecto, la superficie total del corte transversal de las aberturas debe estar en el intervalo del 20 % al 70 % de la superficie, que está formada por la altura y anchura del ánodo. El ánodo de metal puede presentar además un corte transversal con forma de onda, con forma de zigzag o con forma rectangular. La profundidad del ánodo a este respecto debe ascender como mínimo a 1 mm. La relación de la superficie electroquímicamente activa del ánodo de metal con respecto a la superficie que se forma mediante la altura y anchura del electrodo de metal debe ascender como mínimo a 1,2. En una forma de realización especial, el ánodo de metal puede estar compuesto de dos metales expandidos apoyados entre sí, estando estructurado el metal expandido orientado a la membrana de intercambio iónico más fino que el metal expandido opuesto de la membrana de intercambio iónico. A este respecto, además, el metal expandido estructurado más fino está laminado plano y el metal expandido estructurado de forma más grosera está dispuesto de tal forma que los travesaños de malla están inclinados en dirección del cátodo y sirven como estructuras conductoras. Como alternativa, el ánodo también puede estar compuesto de un metal expandido. Básicamente, el ánodo debe presentar una superficie libre del 15 al 70 %. El grosor de los metales expandidos se tiene que seleccionar de tal forma que no aparezca ninguna resistencia eléctrica adicional durante una conexión bipolar de las celdas de electrolisis individuales (elementos de celda) a un electrolizador. La resistencia eléctrica depende esencialmente del contactado eléctrico del ánodo, tal como, por ejemplo, la cantidad de los elementos de unión que tienen que conducir corriente entre el ánodo y la pared posterior de la semicelda de ánodo.

Durante la electrolisis mediante electrodo de difusión de gas, el espacio de ánodo y el espacio de cátodo pueden estar separados mediante una membrana de intercambio iónico disponible en el mercado. Por ejemplo, se pueden usar membranas de intercambio iónico de la empresa DuPont del tipo Nafion® 324 o Nafion® 117. Preferentemente se usa una membrana que, tal como se describe en el documento WO 05/12596, en el lado orientado al electrodo de difusión de gas presenta una estructura superficial lisa. La estructura superficial lisa de la membrana permite que el electrodo de difusión de gas y la membrana se pongan en contacto entre sí de tal forma que con una presión de 250 g/cm² y una temperatura de 60 °C la superficie de contacto asciende al menos al 50 % de la superficie geométrica de la membrana.

El distribuidor de corriente catódico sobre el que se aplica el electrodo de difusión de gas está realizado preferentemente de acuerdo con el documento DE 102 03 689 A. Éste presenta una superficie libre de menos del 65 %, sin embargo, de más del 5 %. El grosor del distribuidor de corriente asciende al menos a 0,3 mm. Puede estar compuesto de un metal expandido, red, tejido, espuma, no tejido, chapa ranurada o placa perforada de metal.

5 Preferentemente, el distribuidor de corriente catódico está compuesto de un metal expandido con una longitud de malla de 4 a 8 mm, una anchura de malla de 3 a 5 mm, una anchura de travesaño de 4 a 1,8 mm y un grosor de 0,4 a 2 mm. Adicionalmente, el distribuidor de corriente catódico puede presentar un segundo metal expandido como soporte para el primer metal expandido. El segundo metal expandido como soporte tiene preferentemente una longitud de malla de 10 a 40 mm, una anchura de malla de 5 a 15 mm, una anchura de travesaño de 2 a 5 mm así

10 como un grosor de 0,8 a 4 mm. Como soporte también puede usarse una red que posee preferentemente un grosor de alambre de 1 a 4 mm y una anchura de malla de 7 a 25 mm. Además se puede usar como soporte una chapa perforada o una chapa ranurada que posee preferentemente una superficie abierta de menos del 60 % y un grosor de 1 a 4 mm. Como material para el distribuidor de corriente catódico puede usarse, por ejemplo, titanio o una aleación de titanio que contiene metal noble, tal como, por ejemplo, titanio-paladio. Si el distribuidor de corriente es

15 un metal expandido, entonces el mismo preferentemente está laminado.

Como electrodo de difusión de gas puede usarse un electrodo de difusión de gas disponible en el mercado que está equipado con un catalizador adecuado. Los catalizadores adecuados contienen de acuerdo con el documento WO 00/73538 rodio y/o al menos un sulfuro de rodio o una mezcla de rodio y al menos un sulfuro de rodio. De acuerdo con el documento EP 931 857 A además pueden usarse rodio y/u óxido de rodio o sus mezclas. El electrodo de difusión de gas está compuesto preferentemente de un tejido eléctricamente conductor, papel o no tejido de carbono, estando provisto el tejido, papel o no tejido en un lado de una capa de catalizador que contiene carbono y en el otro lado, de una capa de difusión de gas. El catalizador se aplica preferentemente sobre un soporte, preferentemente de carbono, estando integradas partículas de politetrafluoroetileno, que están acopladas a la estructura de soporte. La capa de difusión de gas está compuesta preferentemente de carbono y partículas de politetrafluoroetileno, en la que, por ejemplo, la relación de carbono a PTFE asciende a 50:50. El electrodo de difusión de gas puede disponerse, por ejemplo, de tal forma que no está unido firmemente con la membrana de intercambio iónico. El contactado del electrodo de difusión de gas con el distribuidor de corriente y la membrana de intercambio iónico se realiza preferentemente mediante contacto de presión, es decir, el electrodo de difusión de gas, el distribuidor de corriente y la membrana se comprimen entre sí. El electrodo de difusión de gas puede estar

20 unido con el colector de corriente de acuerdo con el documento DE 101 48 600 A.

La electrolisis de ácido clorhídrico de acuerdo con el procedimiento de membrana con electrodo de difusión de gas se realiza habitualmente a una temperatura de 40 a 70 °C. La concentración de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno en el espacio de ánodo asciende a del 10 al 20 % en peso, preferentemente del 12 al 17 % en peso. La celda puede hacerse funcionar de tal forma que la presión en el espacio del ánodo es superior que la presión en el espacio de cátodo. De este modo, la membrana de intercambio catiónico se presiona sobre el electrodo de difusión de gas y el mismo a su vez sobre el distribuido de corriente. Como alternativa puede seleccionarse una construcción de la celda de electrolisis que se describe en el documento DE 101 38 214 A. El ánodo y/o el distribuidor de corriente están alojados elásticamente, por ejemplo, estando unidos mediante resortes con la pared posterior de la respectiva semicelda. Durante el ensamblaje de la celda se produce una denominada disposición de hueco cero, en la que el ánodo se encuentra en contacto directo con la membrana de intercambio iónico, la misma a su vez en contacto directo con el electrodo de difusión de gas y el mismo a su vez en contacto directo con el distribuidor de corriente. El alojamiento elástico lleva a cabo la compresión entre sí de ánodo, membrana, electrodo de difusión de gas y distribuidor de corriente.

35

40

En una forma de realización preferida del procedimiento de electrolisis, al conectar la celda de electrolisis de acuerdo con el documento DE 10 152 275 A se carga el semielemento de ánodo con un ácido clorhídrico del 5 al 20 % en peso, conteniendo el ácido clorhídrico al menos 10 ppm de cloro libre y ascendiendo la concentración del ácido clorhídrico durante la puesta en marcha a más del 5 % en peso. El caudal del ácido clorhídrico a través del espacio del ánodo se ajusta de tal forma que al comienzo de la electrolisis el ácido clorhídrico fluye con una velocidad en el espacio del ánodo de 0,05 a 0,15 cm/s. La electrolisis se comienza con una densidad de corriente del 0,5 a 2 kA/m² y se aumenta en intervalos temporales de 5 a 25 minutos respectivamente de 0,5 a 1,5 kA/m². Después de que se haya alcanzado una densidad de corriente predefinida de preferentemente 4 a 7 kA/m² se ajusta el caudal del ácido clorhídrico de tal forma que el ácido clorhídrico fluye en el semielemento del ánodo con una velocidad de 0,2 a 0,4 cm/s.

45

50

Un modo de funcionamiento particularmente ventajoso de la celda de electrolisis puede realizarse de acuerdo con el documento DE 101 38 215 A, según el cual la celda de electrolisis se hace funcionar para la disminución de la tensión de celda con una presión aumentada en la cámara de cátodo. La diferencia de presión entre el espacio de ánodo y espacio de cátodo debe ascender a de 0,001 a 100 kPa (de 0,01 a 1000 mbar) y la presión de oxígeno en el espacio de cátodo, a al menos 0,11 MPa (1,05 bar) de forma absoluta.

55

De acuerdo con la invención, en la siguiente etapa del procedimiento (h) se devuelve al menos una parte del cloro preparado de acuerdo con la etapa (g) a la preparación de fosgeno de acuerdo con la etapa (a). Antes de la devolución se enfría y seca el cloro preferentemente en un enfriamiento de uno o varios pasos mediante una unidad de enfriamiento, por ejemplo, un intercambiador de calor tubular. El secado puede realizarse por ejemplo con ayuda

60

de un agente de secado adecuado en una columna de absorción equipada con elementos de intercambio de sustancias. Un agente de secado adecuado, tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE 10 235 476 A, además de tamices moleculares o absorbentes higroscópicos puede ser, por ejemplo, ácido sulfúrico. El secado puede realizarse en uno o varios pasos. Preferentemente, el secado se realiza en dos pasos, poniendo en contacto el cloro a secar en un primer paso con un ácido sulfúrico de menor concentración, preferentemente del 70 al 80 %, de forma particularmente preferente del 75 al 80 %. En un segundo paso se retira la humedad residual mediante un ácido sulfúrico de mayor concentración de preferentemente el 88 al 96 %, de forma particularmente preferente del 92-96 % del cloro. El cloro secado de este modo con una humedad residual de preferentemente como máximo 100 ppm, de forma particularmente preferente como máximo 20 ppm puede conducirse a través de un separador de gotitas para retirar las gotas de ácido sulfúrico eventualmente todavía contenidas en el interior.

El modo de funcionamiento de circuito del procedimiento de acuerdo con la invención requiere proporcionar además del cloro preparado de acuerdo con la etapa (g) mediante electrolisis para la preparación de fosgeno de acuerdo con la etapa (a) un subconjunto adicional de cloro, ya que se presentan pérdidas de cloro y cloruro de hidrógeno en el circuito de cloro-cloruro de hidrógeno. La proporción de un subconjunto adicional de cloro puede proceder en forma de cloro elemental de una fuente externa, por ejemplo, la electrolisis de una solución acuosa de cloruro sódico. Las pérdidas que se presentan de cloro y cloruro de hidrógeno, sin embargo, también se pueden compensar proporcionando un subconjunto de cloruro de hidrógeno de una fuente externa. Un subconjunto de cloruro de hidrógeno en forma de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno de una fuente externa, por ejemplo, de un procedimiento de producción en el que se produce una solución acuosa de cloruro de hidrógeno como producto secundario se suministra preferentemente como ácido clorhídrico aproximadamente al 30 % en peso a la electrolisis de acuerdo con la etapa (g), en la etapa (e) se suministra para la preparación de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno. Un ácido clorhídrico de menor concentración puede suministrarse como alternativa a la absorción de cloruro de hidrógeno de acuerdo con la etapa (e).

Si se sustituye el déficit con cloro, este cloro, que se prepara, por ejemplo, mediante electrolisis de sal de mesa, puede contener en pequeñas cantidades bromo o yodo. Si este cloro se usa para la preparación de MDI, a una determinada concentración de compuestos de bromo y yodo puede producirse una decoloración de los productos de poliuretano preparados a partir de MDI, tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE 10 235 476 A. El cloro devuelto según el procedimiento de acuerdo con la invención, por el contrario, está esencialmente exento de bromo y yodo, de tal forma que se ajusta una cierta proporción de bromo y yodo correspondiente a la relación del cloro suministrado desde el exterior con respecto al cloro devuelto. Una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, por lo tanto, consiste en que el subconjunto adicional de cloro suministrado desde el exterior se usa en la preparación de fosgeno para la fosgenación de TDA, mientras que el cloro pobre en bromo y yodo de la electrolisis de acuerdo con la etapa (g) se usa en la preparación de fosgeno para la fosgenación de MDA (difenilmetanodiamina). El bromo y yodo se unen durante la preparación de TDI mediante fosgenación de TDA en el TDI y de este modo se retiran del circuito de cloruro de hidrógeno. En el procesamiento destilativo de TDI, sin embargo, se separan el bromo y yodo de TDI y permanecen en el residuo.

En una forma de realización preferida adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, el monóxido de carbono usado durante la preparación de fosgeno de acuerdo con la etapa (a) se prepara mediante reacción de metano con agua en un reformador por vapor y el hidrógeno que se produce a este respecto se hace reaccionar con al menos un compuesto nitro orgánico para dar al menos una amina, que se usa durante la preparación del isocianato de acuerdo con la etapa (b). La preparación de monóxido de carbono mediante reacción de metano con agua en un reformador por vapor se conoce desde hace tiempo. Asimismo se conoce la reacción de hidrógeno con un compuesto dinitro orgánico para la preparación de una amina (hidratación). Al usar un reformador por vapor para la preparación de monóxido de carbono están disponibles la cantidad necesaria estequiométricamente de monóxido de carbono para la preparación de fosgeno y la cantidad estequiométrica de hidrógeno para la hidratación de los compuestos dinitro. Como compuestos nitro pueden usarse, por ejemplo, nitrobenzono y dinitrotolueno (DNT). El nitrobenzono y dinitrotolueno se hidratan para dar anilina y toluidilendiamina (TDA). La anilina se sigue procesando para dar poliaminas de la serie de difenilmetano. Además de otras aminas pueden usarse MDA y TDA para la preparación de isocianato de acuerdo con la etapa (c). En la consideración de la rentabilidad del procedimiento global para la preparación de isocianatos también se incluye la preparación de monóxido de carbono, preparándose preferentemente el monóxido de carbono a partir de gas natural en un reformador por vapor. Si se aplican otros procedimientos de reformador, por ejemplo, gasificación de carbón o craqueado de fracciones de petróleo, se obtienen otras relaciones de monóxido de carbono con respecto a hidrógeno. Cuando mayor sea la relación de monóxido de carbono a hidrógeno, menos rentable es el procedimiento global, ya que el hidrógeno que falta se tiene que suministrar para la hidratación del compuesto dinitro para dar las diaminas homólogas de una fuente adicional. El hidrógeno que falta puede proporcionarse, por ejemplo, mediante la electrolisis de ácido clorhídrico de acuerdo con el procedimiento de diafragma.

Las ventajas del procedimiento integrado de acuerdo con la invención para la preparación de isocianatos mediante oxidación electroquímica de una solución acuosa del cloruro de hidrógeno que se produce durante la preparación de isocianato para la recuperación de cloro para la síntesis de fosgeno consisten en que la oxidación electroquímica puede hacerse funcionar de forma más sencilla que una oxidación catalítica de acuerdo con el procedimiento de Deacon. El funcionamiento más sencillo se refiere a la conexión y desconexión de las celdas de electrolisis así como la adaptación a estados de carga variables así como a una mayor o menor capacidad de la instalación. Además, la

oxidación electroquímica de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno puede hacerse funcionar de forma más sencilla que una electrolisis en fase gas de cloruro de hidrógeno, ya que no se trabaja en la fase gas, sino con una solución.

5 La preparación de isocianatos junto con la oxidación electroquímica de ácido clorhídrico ofrece mediante la generación de un ácido clorhídrico concentrado de alrededor del 30 % a partir de un ácido clorhídrico de alrededor del 17 % en la etapa (f) adicionalmente la posibilidad de retirar en caso necesario el ácido clorhídrico concentrado para otras aplicaciones del circuito. Un posible uso de este ácido clorhídrico concentrado se encuentra en el ámbito de los alimentos. Para esto, para el ácido clorhídrico concentrado preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención, por ejemplo, mediante una purificación posterior por absorción en un lecho de carbón activado, tal como se conoce del estado de la técnica, se puede conseguir una pureza suficientemente elevada para la industria alimentaria. Una posibilidad adicional consiste en usar el ácido clorhídrico concentrado como catalizador durante la preparación de MDA. Habitualmente, la preparación de poliaminas de la serie de difenilmetano se realiza mediante reacción de anilina y formaldehído en presencia de catalizadores ácidos, tal como se conoce del estado de la técnica suficientemente. Como catalizador ácido se usa a este respecto habitualmente ácido clorhídrico.

15 **Ejemplo**

El ejemplo parte del gas de cloruro de hidrógeno (HCl) que todavía contiene fosgeno de una producción de MDI, que se obtiene después de la separación de MDI.

Después de la retirada de fosgeno del gas de HCl se condensan 44,660 kg/h de HCl a 1,34 MPa (13,4 bar), la temperatura del HCl asciende aproximadamente a 40 °C, el contenido de monoclorobenceno (MCB) asciende a 200 ppm y el contenido de ortodichlorobenceno (ODB), a 70 ppm. Esta corriente de HCl se suministra a un primer intercambiador de calor y se enfría aproximadamente a -9,2 °C. En este caso condensa una parte del cloruro de hidrógeno junto con ODB y MDB. Esta proporción asciende aproximadamente a 62 kg/h, la temperatura asciende a -9,2 °C y se suministra a una unidad de evaporación de separación. La corriente residual purificada de 44,598 kg/h se suministra a un segundo intercambiador de calor 2 y se enfría en ese lugar a menos 23,4 °C. En este caso condensa a su vez una parte del cloruro de hidrógeno con las contaminaciones MCB, ODB y posibles otros elementos de alto punto de ebullición. Esta corriente parcial asciende a 998 kg/h y se suministra a la unidad de evaporación de separación. La corriente residual de HCl purificada doblemente restante de 44,573 kg/h y -23,4 °C se devuelve para el enfriamiento de la corriente de gas de HCl bruta que se ha mencionado anteriormente al primer intercambiador de calor, en ese punto se calienta aproximadamente a 21 °C y a continuación se suministra a la absorción de HCl en agua. La corriente de HCl calentada que sale del primer intercambiador de calor tiene un contenido de MCB y ODB de menos de 1 ppm.

Las corrientes parciales de HCl (62 kg/h y 998 kg/h) del primer y segundo intercambiador de calor se suministran a una unidad de evaporación de separación para la separación de cloruro de hidrógeno de las contaminaciones (elementos de alto punto de ebullición). De la unidad de evaporación de separación se excluyen 87 kg/h de HCl con una temperatura de aproximadamente menos 12,2 °C, el resto de 973 kg/h se suministra al segundo intercambiador de calor. La unidad de evaporación de separación puede ser, por ejemplo, una columna de destilación con un evaporador en el fondo de la columna.

Tal como se ha descrito, el cloruro de hidrógeno purificado doblemente se absorbe en agua, produciéndose un ácido clorhídrico al 30 %.

40 El ácido clorhídrico al 30 % se suministra a una electrolisis de ácido clorhídrico, en la que se usa como cátodo un cátodo de consumo de oxígeno. El espacio de ánodo y de cátodo de la electrolisis se separan por una membrana de intercambio iónico de la empresa DUPONT Nafion 324. La temperatura del ánolito asciende a 50 °C, la densidad de corriente a 5 kA/m² con una tensión de electrolisis de 1,39 V. El ánodo está compuesto de titanio, que está equipado con un revestimiento de metal noble de la empresa DENORA. Como cátodo de consumo de oxígeno se usa un electrodo de difusión de gas que contiene sulfuro de rodio de la empresa ETEK, que se encuentra sobre un distribuidor de corriente de titanio, que está estabilizado con paladio. La diferencia de presión entre el espacio de ánodo y el espacio de cátodo se ajusta de tal forma que la membrana se presiona sobre el cátodo de consumo de oxígeno y el distribuidor de corriente. La diferencia de presión asciende a 20 kPa (200 mbar). La celda de electrolisis se hace funcionar con una presión absoluta de 0,10 MPa (1,01 bar). Las cámaras de ánodo de la electrolisis se cargan con 1466 t/h de un ácido clorhídrico de la concentración 14 % en peso, de las cámaras de ánodo se extrae un ácido clorhídrico de la concentración 12,2 % en peso. De forma continua se extrae una corriente de purga de 96 t/h del ácido clorhídrico al 12,2 % en peso, la corriente restante se refuerza con 148,5 t/h del ácido clorhídrico purificado al 30 % y se vuelve a suministrar a la electrolisis. De las cámaras de ánodo pueden extraerse 32,4 t/h de cloro.

55 A través de la membrana se realiza un transporte de agua de 1,2 mol por mol de protón, de tal forma que alcanzan 19,7 t/h de agua a través de la membrana el espacio de cátodo y en ese lugar se retiran con el agua de reacción de la reducción de oxígeno como condensado. Se obtienen 28,1 t/h de condensado con HCl aproximadamente al 0,8 % en peso. A las cámaras de cátodo se suministran 7,29 t/h de oxígeno puro.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de isocianatos, que comprende las siguientes etapas:
- (a) preparación de fosgeno mediante reacción de cloro con monóxido de carbono
 - (b) reacción del fosgeno formado de acuerdo con la etapa (a) con al menos una amina orgánica con formación de al menos un isocianato y de cloruro de hidrógeno
 - (c) separación y procesamiento de los isocianatos formados en la etapa (b)
 - (d) separación del cloruro de hidrógeno formado de acuerdo con la etapa (b)
 - (e) preparación de una solución acuosa del cloruro de hidrógeno
 - (f) purificación de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno por reextracción mediante vapor de agua, de tal forma que la proporción de disolvente orgánico asciende como máximo al 0,05 % en peso.
 - (g) oxidación electroquímica de al menos una parte de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno para dar cloro
 - (h) devolución de al menos una parte del cloro preparado de acuerdo con la etapa (g) a la preparación de fosgeno de acuerdo con la etapa (a).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la separación de acuerdo con la etapa (d) del cloruro de hidrógeno formado de acuerdo con la etapa (b) comprende una separación de fosgeno mediante licuación.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** de acuerdo con la etapa (d) se realiza una purificación del cloruro de hidrógeno mediante separación por congelación.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la preparación de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno de acuerdo con la etapa (e) se realiza mediante absorción en una solución acuosa de cloruro de hidrógeno, preferentemente con una concentración del 15 al 20 % en peso.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** de acuerdo con la etapa (f) se realiza adicionalmente una retirada de compuestos de hierro, silicio y/o aluminio de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno mediante intercambiadores iónicos formadores de quelato.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** la solución acuosa de cloruro de hidrógeno es una solución de al menos el 8 % en peso.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la oxidación electroquímica de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno de acuerdo con la etapa (g) se realiza en una celda de electrolisis, en la que el espacio de ánodo y el espacio de cátodo están separados mediante una membrana de intercambio iónico.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la oxidación electroquímica de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno de acuerdo con la etapa (g) se realiza en una celda de electrolisis, en la que el espacio de ánodo y el espacio de cátodo están separados mediante un diafragma.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el ánodo y/o el cátodo contienen grafito.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** el cátodo está compuesto de grafito y presenta un revestimiento que contiene iridio.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 ó 10, **caracterizado porque** el ánodo y/o el cátodo presenta surcos dispuestos verticalmente.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** a la solución acuosa de cloruro de hidrógeno antes de la oxidación electroquímica de acuerdo con la etapa (e) se añaden iones metálicos del grupo de los metales de platino, preferentemente platino y/o paladio.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el cátodo es un electrodo de difusión de gas.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 y 13, **caracterizado porque** el electrodo de difusión de gas está compuesto de al menos un tejido, trenzado, tejido de punto, red o material no tejido de carbono eléctricamente conductor, que está dispuesto entre una capa de catalizador que contiene carbono y una capa de difusión de gas.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado porque** la capa de catalizador contiene rodio y/o un sulfuro de rodio o una mezcla de rodio y un sulfuro de rodio.
16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 y 13 a 15, **caracterizado porque** el ánodo está

compuesto de titanio y presenta un revestimiento de al menos un óxido de metal noble, preferentemente óxido de rutenio.

17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 y 13 a 16, **caracterizado porque** la celda de electrolisis está compuesta de titanio y/o una aleación de titanio.
- 5 18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 y 13 a 17, **caracterizado porque** el monóxido de carbono usado durante la preparación de fosgeno de acuerdo con la etapa (a) se prepara mediante reacción de metano con agua en un reformador por vapor y el hidrógeno que se produce a este respecto se hace reaccionar con al menos un compuesto nitro orgánico para dar al menos una amina, que se usa durante la preparación del isocianato de acuerdo con la etapa (b).
- 10 19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado porque** el cloro que contiene bromo y/o yodo de acuerdo con la etapa (a) se hace reaccionar para dar fosgeno y el fosgeno obtenido de este modo se usa para la reacción con TDA de acuerdo con la etapa (b).