



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 682**

51 Int. Cl.:  
**C01B 7/04** (2006.01)  
**C01B 7/07** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07725010 .8**  
96 Fecha de presentación : **09.05.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2024279**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.02.2009**

54 Título: **Procedimiento para la separación de cloro del gas producto de un proceso de oxidación de HCl.**

30 Prioridad: **19.05.2006 DE 10 2006 023 581**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.07.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.07.2011**

73 Titular/es: **BAYER MATERIALSCIENCE AG.**  
**51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es: **Kämper, Friedhelm**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 362 682 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 separación de cloro del gas producto de un proceso de oxidación de HCl

La invención se refiere a un procedimiento para la separación selectiva de cloro del gas producto de un proceso de oxidación de HCl dado el caso sostenido por catalizador mediante oxígeno, que contiene además de cloro también al menos oxígeno en exceso, componentes químicamente inertes, de forma particular dióxido de carbono y gases nobles, y dado el caso HCl, mediante destilación y retorno de la corriente de oxígeno sin cloro al proceso de oxidación de HCl.

En muchos procesos químicos a gran escala tales como la producción de isocianatos, de forma particular MDI y TDI, así como el procedimiento de cloración de sustancias orgánicas se usa cloro como materia prima, obteniéndose como producto secundario en general una corriente de gas de HCl. Este gas de HCl está frecuentemente contaminado con sustancias orgánicas e inorgánicas específicas del procedimiento. Especialmente se conocen como impurezas para el gas de HCl de las plantas de producción de isocianato:

un exceso de monóxido de carbono de la producción de fosgeno, trazas de fosgeno, trazas de disolventes (por ejemplo, tolueno, monoclorobenceno o diclorobenceno), trazas de hidrocarburos halogenados de bajo punto de ebullición y componentes químicamente inertes como nitrógeno, dióxido de carbono o gases nobles.

Para la producción de cloro y el uso de ácido clorhídrico que se obtiene como subproducto en un proceso de producción de isocianato se citan aquí a modo de ejemplo los siguientes procedimientos a escala industrial:

1. La producción de cloro en electrólisis de NaCl y uso de HCl bien por compra o por reprocesamiento en procesos de oxiclорación, por ejemplo en la producción de cloruro de vinilo.
2. La transformación de HCl en cloro mediante electrólisis de HCl acuoso con diafragmas o membranas como medio de separación entre espacio de ánodo y de cátodo. El producto secundario es a este respecto hidrógeno.
3. La transformación de HCl en cloro mediante electrólisis de HCl acuoso en presencia de oxígeno en celdas de electrólisis con cátodo de consumo de oxígeno (ODC, Oxygen Depletion Cathode). El producto secundario es a este respecto agua.
4. La transformación de gas HCl en cloro mediante oxidación en fase gas de HCl con oxígeno a temperaturas elevadas en un catalizador. El producto secundario es a este respecto igualmente agua. Este procedimiento es conocido como "procedimiento Deacon" desde hace más de un siglo y se encuentra en uso.

Todos estos procedimientos presentan en función de las condiciones del mercado de los productos secundarios (por ejemplo, sosa cáustica, hidrógeno, cloruro de vinilo en el caso 1), de las condiciones del entorno en el respectivo lugar (por ejemplo, precios de la energía, integración en una infraestructura de cloro) y del coste de inversión y de funcionamiento ventajas de diversa magnitud para la producción de isocianato. Es de gran importancia el procedimiento Deacon citado en último lugar.

En los procesos Deacon se da el problema de que en el reactor se establece un equilibrio químico entre HCl, cloro y oxígeno, que permite en función de la presión, temperatura, exceso de oxígeno, tiempo de residencia y otros parámetros sólo una conversión de HCl normalmente de aproximadamente el 70-90 %, es decir el gas de proceso contiene además del producto final cloro proporciones significativas de HCl no reaccionado y cantidades significativas de oxígeno usado en exceso.

El procesamiento de este gas de proceso es un problema central de los procesos Deacon. El objetivo es separar el producto final cloro selectivamente del gas de proceso, que contiene sólo aprox. el 30-50 % en volumen de cloro y proporcionarlo para un nuevo uso, por ejemplo, en una producción de isocianato así como reciclar el gas residual lo más libre de cloro posible de nuevo al reactor Deacon.

Los procedimientos habituales para la licuefacción de cloro con presión (véase Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Chlorine, Wiley VCH Verlag 2006, (DOI: 10.1002/14356007.a06\_399.pub2) generan sin embargo un gas residual que contiene cloro, que se puede obtener suficientemente libre de cloro sólo en condiciones de temperaturas bajas extremas. Una parte del gas residual que contiene cloro de la licuefacción se debe purgar del circuito de gas del proceso Deacon para evitar el enriquecimiento de componentes inertes en el circuito. El lavado de este gas residual que contiene cloro purgado se debe realizar normalmente con sosa cáustica o Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (véase para tal fin el documento EP 0406675 A1), un procedimiento que conduce a consumo de materia prima adicional no deseada y a cantidades de sal no deseadas en las aguas residuales.

En el procedimiento conocido como "procedimiento Deacon de Shell" (véase The Chemical Engineer (1963), páginas 224-232) se obtiene cloro de gases de reacción de procesos Deacon mediante etapas de absorción/desorción con

ayuda de tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>) en forma pura.

En el documento DE 19536976 A1 se propone igualmente separar cloro de gas de proceso mediante una absorción en tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>) u otros disolventes y se obtiene de nuevo a partir del disolvente que contiene cloro el cloro en otra etapa de desorción adicional.

5 La absorción de cloro en CCl<sub>4</sub> en presencia de componentes habituales de un gas de reacción Deacon es sin embargo no muy selectivo y requiere además etapas de purificación adicionales. Además el CCl<sub>4</sub> debido a su elevado potencial de destrucción del ozono está sujeto a restrictivas limitaciones de uso en todo el mundo para la protección de la atmósfera.

10 Es problemático en este procedimiento además obtener el gas reciclado suficientemente libre de CCl<sub>4</sub>, para evitar los efectos negativos en el reactor Deacon y el catalizador de Deacon y obligar a etapas de purificación adicionales en los lavados de la purga.

15 En la memoria de presentación alemana 2426056 se tratan las problemáticas de la separación de cloro selectiva por destilación a partir de un gas de proceso que contiene cloro, que contiene además CO<sub>2</sub> y aire. A pesar de una sección de rectificación en una columna de destilación se recupera a presiones de aproximadamente 7 bar (7000 HPa) un gas de proceso que siempre contiene del 5 al 9 % en volumen de cloro. Además se indica que el punto de fusión de CO<sub>2</sub> sólido (-56,6 °C) representa un límite no superable.

20 El documento EP 0233773 A da a conocer un procedimiento para la separación selectiva de cloro del gas producto de un proceso de oxidación de HCl sustentado por catalizador, que contienen además de cloro oxígeno en exceso, nitrógeno, dióxido de carbono y HCl, mediante destilación y realimentación de la corriente de oxígeno sin cloro al proceso de oxidación de HCl. La mezcla que se separa llega a una presión de condensación de 10 a 25 kg/cm<sup>2</sup>.

La invención descrita a continuación se refiere a un procesamiento de gas de proceso mejorado, por ejemplo, como una parte de un procedimiento Deacon completo, que se puede llevar a cabo de forma especialmente ventajosa en combinación con una producción de isocianato, ya que el nuevo procesamiento de gas de proceso usa impurezas en la corriente de gas de HCl de una planta de isocianato.

25 El nuevo procedimiento resuelve particularmente el objetivo de la separación selectiva de cloro del producto del procedimiento de oxidación de HCl mediante oxígeno y evita las desventajas anteriormente citadas del procedimiento conocido en el estado de la técnica.

30 Es objeto de la invención un procedimiento para la separación selectiva de cloro del gas producto de un proceso de oxidación de HCl dado el caso sustentado por catalizador mediante oxígeno, que contiene además de cloro al menos oxígeno en exceso, componentes químicamente inertes, de forma particular dióxido de carbono y gases nobles, y dado el caso HCl, mediante destilación y retorno de la corriente de oxígeno libre de cloro al proceso de oxidación de HCl, caracterizado porque la destilación se lleva a cabo mediante una o varias columnas de destilación, que forman una sección de rectificación y de agotamiento y en donde la mezcla que se va a separar se alimenta entre la sección de rectificación y de agotamiento de la columna de destilación, porque la destilación se lleva a cabo a una presión de 8 a 35 30 bar (8000 a 30000 HPa) y a una temperatura en la cabeza de la columna de -10 °C a -60 °C, porque se retira cloro líquido de la columna de destilación, particularmente de las colas de la columna, y porque en la cabeza de la columna de destilación se obtiene una mezcla compuesta esencialmente por dióxido de carbono y oxígeno que por una parte se añade como reflujo a la columna de destilación y por otra parte se retira y se devuelve al proceso de oxidación de HCl.

Se prefiere que el gas producto alimentado a la destilación se seque antes de la destilación.

40 Un procedimiento preferido se caracteriza porque el proceso de oxidación de HCl es un proceso Deacon, es decir una oxidación en fase gas catalizada de HCl mediante oxígeno.

45 El gas HCl de la planta de isocianato contiene de forma típica impurezas tales como un exceso de CO de la producción de fosgeno, trazas de disolventes orgánicos como monoclorobenceno o diclorobenceno así como trazas de CO<sub>2</sub>. Estos componentes se pueden separar parcialmente en una purificación de gas de HCl, las trazas que permanecen de compuestos que contiene carbono se oxidan en las condiciones de reacción de un procedimiento Deacon (oxígeno en exceso, temperaturas de 300 a 400 °C) con oxígeno dando CO<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> se satura en procedimientos conocidos como gas inerte en la corriente de gas reciclado de oxígeno del proceso Deacon y se debe purgar del circuito de oxígeno (purga).

50 Con cantidades purgadas demasiado elevadas de la corriente reciclada de oxígeno el contenido de CO<sub>2</sub> en la corriente de reciclado se mantiene baja, sin embargo se llega a perder también grandes cantidades de oxígeno y eventualmente otros componentes con la corriente de gas purgado.

Con cantidades de purga demasiado bajas el CO<sub>2</sub> en la corriente de reciclado aumenta y eleva la cantidad de gas

reciclado y con ello el coste de inversión y de explotación para toda la ruta del gas.

El contenido en CO<sub>2</sub> en el gas reciclado permite condensar según el procedimiento de acuerdo con la invención en una columna de destilación que opera por ejemplo con el gas de producto desactivado y seco de un reactor Deacon, condensando el CO<sub>2</sub> ahí contenido a una presión de 10 a 30 bar (10000 a 30000 HPa) y a una temperatura de aproximadamente -30 °C a -55 °C y añadir como reflujo a esta columna. A este respecto el gasto adicional en energía para la consecución del frío se puede atenuar en gran medida mediante medios de obtención de frío conocidos.

Adicionalmente se prefiere por tanto una variante del procedimiento que se caracterice porque el cloruro de hidrógeno del proceso de oxidación de HCl se derive de un procedimiento de producción de isocianato y se devuelva el cloro purificado al procedimiento de producción de isocianato.

Se prefiere igualmente una variante del procedimiento en la que el cloruro de hidrógeno del proceso de oxidación de HCl se derive de procedimiento de cloración de compuestos orgánicos, por ejemplo, en la producción de compuestos aromáticos clorados y que se devuelva al procedimiento el cloro purificado en el procedimiento de cloración.

Se prefiere la destilación a una presión de 10 a 25 bar (10000 a 25000 HPa) y a una temperatura en la cabeza de la columna de -25 °C a -45 °C.

La columna de destilación separa selectivamente el producto cloro como producto de colas del gas de reacción seco. Mediante el reflujo de CO<sub>2</sub> líquido se mantiene la cabeza de la columna y con ello también la corriente reciclada de oxígeno sin cloro, esta contiene además de oxígeno en exceso sólo CO<sub>2</sub> y componentes inertes y por tanto se puede verter a la atmósfera básicamente sin un lavado de los gases de escape.

En una forma especialmente preferida del procedimiento en la destilación la cola de la columna de destilación presenta cloro líquido y está esencialmente libre de compuestos de bajo punto de ebullición del grupo de oxígeno, dióxido de carbono, nitrógeno, dado el caso gases nobles y dado el caso cloruro de hidrógeno.

En una forma igualmente especialmente preferida del procedimiento la mezcla que se obtiene en la cabeza de la columna de destilación se compone esencialmente de dióxido de carbono, oxígeno y cloruro de hidrógeno, que se aporta como reflujo a la columna de destilación.

Con especial preferencia la mezcla que se obtiene en la cabeza de la columna de destilación contiene todos los compuestos de bajo punto de ebullición del grupo de oxígeno, dióxido de carbono, nitrógeno, dado el caso gases nobles y dado el caso cloruro de hidrógeno y está esencialmente libre de cloro.

Esencialmente libre de cloro en el sentido de la invención significa un contenido en cloro residual del 0,001 % en volumen como máximo, preferiblemente del 0,0002 % en volumen.

El nuevo procedimiento requiere de forma preferida una presión parcial de CO<sub>2</sub> suficientemente alta con la que se puede producir en la cabeza de la columna un condensado de CO<sub>2</sub> líquido. En el caso de acarrear un proceso Deacon aguas arriba se requiere en determinadas circunstancias un aporte externo de CO<sub>2</sub>. En funcionamiento permanente se establece un equilibrio relacionado con la concentración de CO<sub>2</sub> que se regula mediante la cantidad de gas purgada.

Por tanto un procedimiento especialmente preferido se caracteriza porque el contenido en dióxido de carbono en la zona de la salida del condensador tras la cabeza de la columna de la columna de destilación, de forma particular también en la puesta en marcha de la oxidación de HCl aguas arriba de la destilación se encuentra en el intervalo del 20 al 70 % en volumen, con especial preferencia del 30 al 50 % en volumen. Para la optimización económica se puede introducir según una variante preferida adicional HCl en la columna. La cantidad de HCl introducida aumenta la presión parcial en los componentes fácilmente condensables CO<sub>2</sub> y HCl en el condensador de cabeza de la columna y permite por tanto un funcionamiento económico mediante ajuste de una presión de columna baja o a una mayor temperatura de condensación o ambos.

Para aumentar la temperatura de condensación en la cabeza de la columna y dado el caso reducir la presión total se puede añadir en una realización particularmente preferida del procedimiento gas de cloruro de hidrógeno a la corriente de entrada de la columna de destilación y/o junto con los vapores de la columna al condensador de cabeza de la columna de destilación.

Con muy especial preferencia se deriva hasta el 30 % en volumen del gas de HCl prepurificado del proceso de oxidación de HCl antes de la oxidación de HCl y se añade a la destilación de la mezcla de producto de la oxidación de HCl.

En una realización especialmente preferida de la invención se establece una derivación de gas HCl purificado directamente desde el reactor a la columna de destilación, y concretamente tanto para la puesta en marcha del proceso como también para el posterior funcionamiento en continuo. En este caso no se requiere para la puesta en marcha con

bajo contenido en CO<sub>2</sub> un aporte externo de CO<sub>2</sub>. La proporción de cantidad de esta corriente de derivación alcanza hasta el 30 % en volumen de la cantidad total de HCl.

5 La corriente de derivación de HCl se añade de forma ventajosa directamente al condensador de la cabeza de la columna de destilación, de forma opcional es posible también un aporte de la corriente de derivación de HCl en la entrada de la columna de destilación.

En el caso del aporte de HCl en la cabeza de la columna está contenido el gas reciclado de HCl, pero siempre libre de cloro. El lavado de gas de la corriente de purga se puede llevar a cabo muy fácilmente con agua. El HCl acuoso obtenido nuevamente se vuelve a usar de forma particular en la producción de isocianato/proceso Deacon.

10 Si se aportan mayores cantidades de HCl a la columna de destilación la corriente de entrada del gas de proceso seco en la columna puede contener HCl. Mediante estas medidas se reduce también el gasto de purificación del gas de proceso en la desactivación.

15 La presión necesaria para la condensación económica en la columna de forma típica de aproximadamente 20 bar (20000 HPa) se puede usar de forma ventajosa en todo el circuito de gas del proceso incluyendo el reactor Deacon aguas arriba. Una presión de aproximadamente 20 bar (20000 HPa) es ventajosa para una reacción Deacon, ya que con una presión elevada aumenta también la conversión de HCl en el reactor por desplazamiento del equilibrio químico.

El gas devuelto del procedimiento preferido, por ejemplo, al reactor Deacon está libre de cloro y agua, de modo que debido al equilibrio químico en el reactor Deacon se puede maximizar la conversión de HCl.

20 En una primera etapa de un procedimiento preferido que presenta como objeto la integración del nuevo procedimiento de purificación de cloro combinado en una producción de isocianato, se realiza la producción de fosgeno mediante reacción de cloro con monóxido de carbono. La síntesis de fosgeno se conoce desde hace tiempo y se describe en Ullmanns Enzyklopädie der industriellen Chemie, 3ª edición, tomo 13, páginas 494-500. A escala industrial se produce fosgeno mediante reacción de monóxido de carbono con cloro preferiblemente en carbón activo como catalizador. La reacción en fase gas fuertemente exotérmica se realiza de forma típica a una temperatura de al menos 250 °C hasta 600 °C como máximo por lo general en reactores de haces de tubos. La introducción del calor de reacción puede realizarse de distintas formas, por ejemplo, mediante un intercambiador de calor líquido como se describe, por ejemplo, en el documento WO 03/072237 A1 o mediante enfriamiento hasta el punto de ebullición por un circuito de refrigeración secundario con uso simultáneo de calor de reacción para la generación de vapor, como se da a conocer en el documento US-A 4764308.

30 A partir del fosgeno formado en la primera etapa mediante reacción con al menos una amina orgánica o una mezcla de dos o varias aminas en una siguiente etapa de procedimiento se forma al menos un isocianato. Esta segunda etapa de procedimiento se designa en adelante también como fosgenación. La reacción se realiza con formación de cloruro de hidrógeno como producto secundario que se genera como mezcla con el isocianato.

35 La síntesis de isocianatos es igualmente conocida del estado de la técnica, usándose por lo general fosgeno en un exceso estequiométrico, referido a la amina. Normalmente la fosgenación tiene lugar en la fase líquida, pudiendo disolverse el fosgeno y la amina en un disolvente. Son disolventes preferidos para la fosgenación hidrocarburos aromáticos clorados como clorobenceno, o-diclorobenceno, p-diclorobenceno, triclorobencenos, los clorotoluenos correspondientes o cloroxiloles, cloroetilbenceno, monoclorodifenilo, cloruro de  $\alpha$ - o  $\beta$ -naftilo, éster etílico de ácido benzoico, ésteres dialquílicos de ácido ftálico, ftalato de diisodietilo, tolueno y xilenos. Otros ejemplos de disolventes adecuados son básicamente conocidos del estado de la técnica. Como se conoce además, por ejemplo, del documento WO 96/16028, puede funcionar como disolvente de fosgeno propiamente el isocianato formado. En otra forma de realización preferida la fosgenación tiene lugar, particularmente de diaminas aromáticas y alifáticas, en la fase gas, es decir por encima del punto de ebullición de la amina. La fosgenación en fase gas se describe, por ejemplo, en el documento EP 570799 A1. Son ventajas de este procedimiento frente a otra fosgenación en fase líquida habitual el ahorro energético, condicionado por la minimización de un circuito de disolvente y fosgeno costosos.

45 Como aminas orgánicas son adecuadas principalmente todas las aminas primarias con uno o varios grupos amino primarios, que pueden reaccionar con fosgeno con formación de uno o varios grupos isocianato. Las aminas presentan al menos uno, preferiblemente dos, o dado el caso tres y más grupos amino primarios. De este modo se tienen en cuenta como aminas primarias orgánicas aminas alifáticas, cicloalifáticas, alifático-aromáticas, aromáticas, di- y/o poliaminas, 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, como también derivados isoméricos, oligoméricos o poliméricos de alto peso molecular de aminas y poliaminas citadas. Otras posibles aminas son conocidas básicamente del estado de la técnica. Aminas preferidas para la presente invención son las aminas del grupo de difenilmetanodiamina (aminas monoméricas, oligoméricas y poliméricas), 2,4-, 2,6-diaminotolueno, isoforondiamina y hexametilendiamina. En la fosgenación se

obtiene los isocianatos correspondientes diisocianatodifenilmetano (MDI, derivados monoméricos, oligoméricos y poliméricos), toluilendiisocianato (TDI), hexametilendiisocianato (HDI) e isoforondiisocianato (IPDI).

Las aminas se pueden transformar con fosgeno en una reacción en una etapa o dos etapas o dado el caso de varias etapas. A este respecto es posible una forma de proceder en continuo como también en discontinuo.

- 5 Si se selecciona una fosgenación de una etapa en la fase gas, entonces se realiza la reacción por encima del punto de ebullición de la amina preferiblemente dentro de un tiempo de contacto medio de 0,5 a 5 segundos y a una temperatura de 200 a 600 °C.

- 10 La fosgenación en la fase líquida se lleva a cabo normalmente a una temperatura de 20 a 240 °C y a una presión de 1 (1000 HPa) a aproximadamente 50 bar (50000 HPa). La fosgenación en la fase líquida se puede llevar a cabo en una etapa o en varias etapas, pudiendo usarse fosgeno en exceso estequiométrico. A este respecto se reúnen la solución de amina y la solución de fosgeno mediante un elemento de mezcla estático y a continuación se conduce, por ejemplo, desde abajo hacia arriba mediante una o varias columnas de reacción, donde reacciona la mezcla dando el isocianato deseado. Además de las columnas de reacción que están provistas de elementos de mezcla adecuados, se pueden usar también recipientes de reacción con dispositivo agitador. Además de elementos de mezcla estáticos se pueden usar también elementos de mezcla dinámicos especiales. Elementos de mezcla estáticos y dinámicos adecuados son conocidos fundamentalmente del estado de la técnica.
- 15

- 20 Por lo general se lleva a cabo la producción de isocianato en fase líquida continua a escala industrial en dos etapas. A este respecto se forma en la primera etapa en general a una temperatura como máximo de 220 °C, preferiblemente como máximo de 160 °C a partir de amina y fosgeno el cloruro de carbamoilo así como a partir de amina y cloruro de hidrógeno escindido el clorhidrato de amina. Esta primera etapa es fuertemente exotérmica. En la segunda etapa se escinde tanto el cloruro de carbamoilo dando isocianato y cloruro de hidrógeno como también reacciona el clorhidrato de amina dando cloruro de carbamoilo. La segunda etapa se lleva a cabo en general a una temperatura de al menos 90 °C, preferiblemente de 100 a 240 °C.

- 25 Tras la fosgenación se realiza en una tercera etapa la separación de los isocianatos formados en la fosgenación. Esto se consigue de modo que en primer lugar se separa la mezcla de reacción de la fosgenación en una corriente de producto líquida y una en forma de gas de una forma conocida básicamente por el especialista en la técnica. La corriente de producto líquida contiene esencialmente el isocianato o mezcla de isocianato, el disolvente así como una pequeña parte de fosgeno no reaccionado. La corriente de producto en forma de gas se compone esencialmente de gas cloruro de hidrógeno, fosgeno en exceso estequiométrico, así como cantidades ínfimas de disolventes y gases inertes, como por ejemplo nitrógeno y monóxido de carbono. Además se alimenta la corriente de líquido a continuación de un procesamiento, preferiblemente de un procesamiento por destilación, separándose el fosgeno sucesivamente así como el disolvente para la fosgenación. Dado el caso se realiza además un procesamiento adicional de isocianatos formados. Esto se consigue, por ejemplo, fraccionando el producto isocianato obtenido en una forma conocida por el especialista en la técnica.
- 30

- 35 El cloruro de hidrógeno obtenido en la reacción de fosgeno con una amina orgánica contiene en general componentes secundarios orgánicos, que pueden alterar la oxidación de HCl catalizada térmicamente o activada no térmicamente así como también la oxidación electroquímica de una solución de cloruro de hidrógeno acuosa según la etapa (c). A estos componentes orgánicos pertenecen, por ejemplo, los disolventes usados en la producción de isocianato como clorobenceno, o-diclorobenceno o p-diclorobenceno. Si se usa en la electrólisis un electrodo de difusión de gas como cátodo entonces se puede desactivar también el catalizador de los electrodos de difusión de gas mediante las impurezas orgánicas. Adicionalmente estas impurezas pueden depositarse sobre el colector de corriente y con ello perjudicar el contacto entre los electrodos de difusión de gas y el colector de corriente, lo que conduce a un aumento de tensión no deseado. Si se usa para la electrólisis de ácido clorhídrico el procedimiento del diafragma entonces se pueden depositar los componentes orgánicos citados sobre los electrodos de grafito y/o el diafragma y aumentar así igualmente la tensión de electrólisis.
- 40
- 45

En consecuencia se realiza preferiblemente en una etapa de procedimiento adicional la separación del cloruro de hidrógeno generado en la fosgenación a partir de la corriente de producto en forma de gas. La corriente de producto en forma de gas que se obtiene en la separación del isocianato se trata de modo que el fosgeno se puede alimentar de nuevo a la fosgenación y el cloruro de hidrógeno a una oxidación electroquímica.

- 50 La separación del cloruro de hidrógeno se realiza preferiblemente en primer lugar separando fosgeno de la corriente de producto en forma de gas. La separación del fosgeno se consigue mediante licuefacción de fosgeno, por ejemplo en uno o varios condensadores conectados en serie. La licuefacción se realiza preferiblemente a una temperatura en el intervalo de -15 a -40 °C en función del disolvente usado. Mediante este enfriamiento se pueden separar además partes de restos de disolvente de la corriente de producto en forma de gas.

- 55 Adicionalmente o de forma alternativa se puede lavar el fosgeno con un disolvente frío o mezcla de disolvente-fosgeno

de la corriente de gas en una o varias etapas. Como disolventes para tal fin 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 se encuentra en el intervalo de -15 a -46 °C.

5 El fosgeno separado de la corriente de producto en forma de gas se puede alimentar de nuevo a la fosgenación. El cloruro de hidrógeno obtenido tras la separación del fosgeno y una parte del resto de disolvente puede contener además de los gases inertes como nitrógeno y monóxido de carbono también del 0,1 al 1 % en peso de disolvente y del 0,1 al 2 % en peso de fosgeno.

10 Dado el caso se realiza a continuación una purificación del cloruro de hidrógeno para reducir la proporción de tranzas de disolventes. Esto se puede realizar por ejemplo mediante congelación conduciendo en función de las propiedades físicas del disolvente el cloruro de hidrógeno, por ejemplo, a través de uno o varios equipos de enfriamiento.

15 En una forma de realización especialmente preferida de la purificación dado el caso prevista del cloruro de hidrógeno se hace fluir la corriente de cloruro de hidrógeno a través de dos intercambiadores de calor conectados en serie, congelando el disolvente que se separa en función del punto de solidificación, por ejemplo a -40 °C. Los intercambiadores de calor se hacen operar preferiblemente de forma intercambiable, descongelando en el primer intercambiador de calor que se recorre la corriente de gas el disolvente congelado previamente. El disolvente se puede usar de nuevo para la preparación de una solución de fosgeno. En el segundo intercambiador de calor conectado que está en contacto con un medio de transmisión de calor habitual para equipos de frío, por ejemplo, un compuesto del grupo de frigeno, se enfría el gas preferiblemente por debajo del punto de solidificación del disolvente, de modo que este cristaliza. Tras procesos de descongelación y cristalización subsiguientes se cambian la corriente de gas y la corriente de refrigerante de modo que se revierte la función del intercambiador de calor. La corriente de gas que contiene cloruro de hidrógeno puede enriquecerse de esta forma preferiblemente como máximo a 500 ppm, con especial preferencia como máximo a 20 ppm de contenido en disolvente.

25 De forma alternativa se puede realizar la purificación de cloruro de hidrógeno preferiblemente en dos intercambiadores de calor conectados en serie, por ejemplo, según el documento US-A-6719957. Se prefiere a este respecto comprimir el cloruro de hidrógeno a una presión de 5 (5000 HPa) a 20 bar (20000 HPa), preferiblemente de 10 (10000 HPa) a 15 bar (15000 HPa), y alimentar el cloruro de hidrógeno comprimido en forma de gas con una temperatura de 20 a 60 °C, preferiblemente de 30 a 50 °C, a un primer intercambiador de calor. En este se enfría el cloruro de hidrógeno con un cloruro de hidrógeno frío a una temperatura de -10 a -30 °C, que se deriva de un segundo intercambiador de calor. A este respecto condensan componentes orgánicos que se pueden conducir a una eliminación o un nuevo uso. El cloruro de hidrógeno conducido al primer intercambiador de calor abandona este con una temperatura de -20 a 0 °C y se enfría en el segundo intercambiador de calor a una temperatura de -10 a -30 °C. El condensado obtenido en el segundo intercambiador de calor se compone de otros componentes orgánicos así como pequeñas cantidades de cloruro de hidrógeno. Para evitar una pérdida de cloruro de hidrógeno se alimenta el condensado que sale del segundo intercambiador de calor a una unidad de separación y evaporación. Esta puede ser, por ejemplo, una columna de destilación en la que surge del condensado el cloruro de hidrógeno y se devuelve al segundo intercambiador de calor. Es también posible devolver el cloruro de hidrógeno obtenido al primer intercambiador de calor. El cloruro de hidrógeno enfriado en el segundo intercambiador de calor y liberado de componentes orgánicos se conduce a una temperatura de -10 a 30 °C al primer intercambiador de calor. Tras calentamiento de 10 a 30 °C abandona el cloruro de hidrógeno liberado de componentes orgánicos el primer intercambiador de calor.

40 En un procedimiento alternativo igualmente preferido se realiza la purificación dado el caso prevista del cloruro de hidrógeno de impurezas orgánicas como restos de disolventes, mediante adsorción en carbón activo. A este respecto se conduce, por ejemplo, el cloruro de hidrógeno tras separación de fosgeno en exceso a una diferencia de presión de 0 a 5 bar (5000 HPa), preferiblemente de 0,2 (200 HPa) y 2 bar (2000 HPa), por o a través de un lecho de carbón activo. La velocidad de corriente y tiempo de residencia se ajusta a este respecto de una forma conocida por el especialista en la técnica al contenido en impurezas. La adsorción de impurezas orgánicas es igualmente posible en otros agentes de adsorción adecuados, por ejemplo, en zeolitas.

50 En un procedimiento alternativo adicional también preferido puede preverse para la purificación dado el caso prevista del cloruro de hidrógeno de la fosgenación, una destilación del cloruro de hidrógeno. Esto se realiza tras la condensación del cloruro de hidrógeno en forma de gas de la fosgenación. En la destilación del cloruro de hidrógeno condensado se retira el cloruro de hidrógeno purificado como producto de cabeza de la destilación, realizándose la destilación conocida por el especialista en la técnica en condiciones de presión, temperatura y similares habituales para una destilación de este tipo.

El cloruro de hidrógeno separado y dado el caso purificado según el procedimiento representado anteriormente se puede alimentar a la oxidación de HCl con oxígeno.

55 La invención se aclara más detalladamente a continuación en función de las figuras con los ejemplos, si bien no representan limitación alguna.

Estos muestran:

Figura 1 un esquema de procedimiento para aclarar el procedimiento completo incluyendo la destilación

Figura 2 un esquema de la corriente de sustancias en lo referente a la columna de destilación.

### **Ejemplos**

#### **5 Ejemplo 1**

Se comprimen gas HCl 1 de una planta de isocianato para la producción de diisocianato de metileno, de forma típica compuesto por > 99 % en volumen de HCl, < 0,2 % en volumen de CO, < 500 ppm en volumen de compuestos orgánicos (monoclorobenceno, diclorobenceno, entre otros) y gases traza inertes en un sistema de compresión de 2 a 22 bar (2000 a 22000 HPa).

10 En una purificación de gas 3 a baja temperatura posterior se separa el componente principal de impurezas orgánicas del gas de HCl.

La cantidad principal (85 %) del gas HCl 4 purificado se conduce junto con un exceso de oxígeno 23 y el gas reciclado de la separación de cloro 15 a un reactor 5 Deacon. En este reactor se oxida catalíticamente el gas HCl a 370 °C dando cloro.

15 El gas de proceso 6 de la reacción contiene como componentes principales cloro, oxígeno, agua de reacción así como gas HCl no reaccionado, dióxido de carbono y gases inertes.

El gas de proceso caliente se conduce a un equipo enfriador 7 adecuado en la que condensa con reducción de la temperatura a aprox. 40-90 °C el agua de reacción junto con la mayor parte del HCl no reaccionado como solución de HCl concentrada acuosa.

20 El gas de proceso 8 que aún contiene HCl húmedo se seca en un secado con gas 9 con ácido sulfúrico concentrado como medio de secado.

El gas de proceso seco 10 se conduce tras enfriamiento a una columna de destilación 11 con sección de rectificación y de agotamiento. En la columna que opera a 20 bar (20000 HPa) de presión de cabeza condensa en la cabeza a aproximadamente -32 °C una mezcla líquida de CO<sub>2</sub>, HCl y bajas proporciones purificadas de otros componentes como oxígeno y gases inertes, que se añade como reflujo a la columna. De este modo la cabeza de la columna y también el gas reciclado 13 que contiene oxígeno ahí generado está completamente libre de cloro.

25 En las colas 12 de la columna se retira cloro líquido sin componentes de bajo punto de ebullición y se puede usar de nuevo en la planta de isocianato no mostrada.

30 La cantidad habitual (15 %) del gas HCl purificado de la purificación de gas 3 se conduce como derivación 23 de la reacción Deacon junto con los vapores de la columna de destilación 10 directamente al condensador de cabeza de la columna.

El gas reciclado 13 constituido por el 40 % en volumen de oxígeno, el 36 % en volumen de CO<sub>2</sub>, el 20 % en volumen de HCl y el 4 % en volumen de componentes inertes se conduce por un compresor 14 de nuevo al reactor Deacon 5.

35 Los productos secundarios enriquecidos en el transcurso del tiempo en el gas reciclado como CO<sub>2</sub> y otros compuestos inertes se purgan del gas reciclado 16 y se purifican de HCl en un lavado con agua 17. El ácido clorhídrico 21 acuoso diluido lo usan de nuevo la planta de isocianato y el proceso Deacon en otro lugar dentro del conjunto del proceso.

El gas residual 22 sin cloro y HCl, compuesto por el 50 % en volumen de oxígeno, el 45 % en volumen de CO<sub>2</sub> y el 5 % en volumen de compuestos inertes, se vierte a la atmósfera.

Funcionamiento de la columna de destilación ejemplo 1 (figura 2):

40 El gas de proceso seco del reactor Deacon 1, compuesto por el 47 % en volumen de Cl<sub>2</sub>, el 31 % en volumen de O<sub>2</sub>, el 19 % en volumen de CO<sub>2</sub>, el 2 % en volumen de gases inertes así como el 1 % en volumen de HCl, se conduce a una columna de destilación 11 con secciones de rectificación y de agotamiento. La columna trabaja a una presión de cabeza de 20 bar (20000 HPa) y a una temperatura de cabeza de -32 C, la temperatura de colas se encuentra en +64 °C.

45 En las colas de la columna se evacua el cloro 8 líquido puro y parcialmente se lleva a través de un evaporador 10 de nuevo en la columna 11.

El oxígeno de bajo punto de ebullición, HCl, CO<sub>2</sub> y compuestos inertes aparecen en la cabeza de la columna 4 y se



mezclan ahí como la corriente de derivación de HCl de la purificación de HCl 2a y se alimentan a un condensador 9. La cantidad de derivación de HCl es del 15 % de la cantidad de HCl total que se va a oxidar.

5 En el condensador 9 se condensan en estas condiciones de presión y temperatura gases condensables. El condensado 6, constituido por el 50 % en peso de CO<sub>2</sub>, el 38 % en peso de HCl y el 12 % en peso de oxígeno, se añade como reflujo a la columna. Los componentes no condensables en el condensador, compuesta por el 40 % en volumen de O<sub>2</sub>, el 36 % en volumen de CO<sub>2</sub>, el 20 % en volumen de HCl así como el 4 % en volumen de compuestos inertes, se conducen como corriente reciclada de oxígeno 7 de nuevo al reactor Deacon.

**Ejemplo 2** (véase la figura 2):

10 Se procede como en el ejemplo 1 pero se no se conduce la corriente de derivación de HCl 2b al condensador de cabeza 9, sino junto con el gas de proceso 1 seco a la entrada de la columna.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la separación selectiva de cloro del gas producto de un proceso de oxidación de HCl dado el caso sustentado por catalizador mediante oxígeno, que contiene además de cloro al menos oxígeno en exceso, componentes químicamente inertes, de forma particular dióxido de carbono y dado el caso gases nobles, y dado el caso HCl, mediante destilación y retorno de la corriente de oxígeno liberada del cloro al proceso de oxidación de HCl, caracterizado porque la destilación se lleva a cabo mediante una o varias columnas de destilación, que forman una sección de rectificación y una sección de agotamiento y en donde se alimenta la mezcla que hay que separar entre la sección de rectificación y la sección de agotamiento de la columna de destilación, porque la destilación se lleva a cabo a una presión de 8 a 30 bar (8000 a 30000 HPa) y a una temperatura en la cabeza de la columna de -10 °C a -60 °C, porque se retira cloro líquido de la columna de destilación en las colas de la columna de destilación, y porque en la cabeza de la columna de destilación se obtiene una mezcla compuesta esencialmente por dióxido de carbono y oxígeno, que se añade por una parte como reflujo a la columna de destilación y por otra parte se extrae y se alimenta al proceso de oxidación de HCl.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se seca el gas producto alimentado a la destilación.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el proceso de oxidación de HCl es un proceso Deacon.
- 4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el cloruro de hidrógeno del proceso de oxidación de HCl deriva de un procedimiento de producción de isocianato y el cloro purificado se realimenta al procedimiento de producción de isocianato.
- 5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el cloruro de hidrógeno del proceso de oxidación de HCl deriva de un procedimiento de cloración de compuestos orgánicos de compuestos aromáticos clorados y el cloro purificado se realimenta al procedimiento de cloración.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la destilación se lleva a cabo a una presión de 10 a 25 bar (10000 a 25000 HPa) y a una temperatura en la cabeza de la columna de -25 °C a -45 °C.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en la destilación la cola de la columna de destilación se compone de cloro líquido y esencialmente está libre de compuestos de bajo punto de ebullición del grupo de oxígeno, dióxido de carbono, nitrógeno, dado el caso gases nobles y dado el caso cloruro de hidrógeno.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la mezcla que se obtiene en la cabeza de la columna de destilación se compone esencialmente de dióxido de carbono, oxígeno y cloruro de hidrógeno, que se añade como reflujo a la columna de destilación.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la mezcla que se obtiene en la cabeza de la columna de destilación contiene todos los compuestos de bajo punto de ebullición del grupo de oxígeno, dióxido de carbono, nitrógeno, dado el caso de gases nobles y dado el caso cloruro de hidrógeno y está esencialmente libre de cloro.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque para el aumento de la temperatura de condensación en la cabeza de la columna se añade gas cloruro de hidrógeno adicional a la corriente de entrada de la columna de destilación y/o junto con los vapores de la columna al condensador de cabeza de la columna de destilación.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque hasta el 30 % en volumen del gas HCl prepurificado del proceso de oxidación de HCl aguas arriba se divide antes de la oxidación de HCl y se añade a la destilación de la mezcla de producto de la oxidación de HCl.
- 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el contenido de dióxido de carbono en la zona de la salida del condensador tras la cabeza de la columna de la columna de destilación, particularmente también al comienzo de la oxidación de HCl aguas arriba de la destilación se encuentra en el intervalo del 2 al 70 % en volumen, preferiblemente del 30 al 50 % en volumen.

Fig. 1

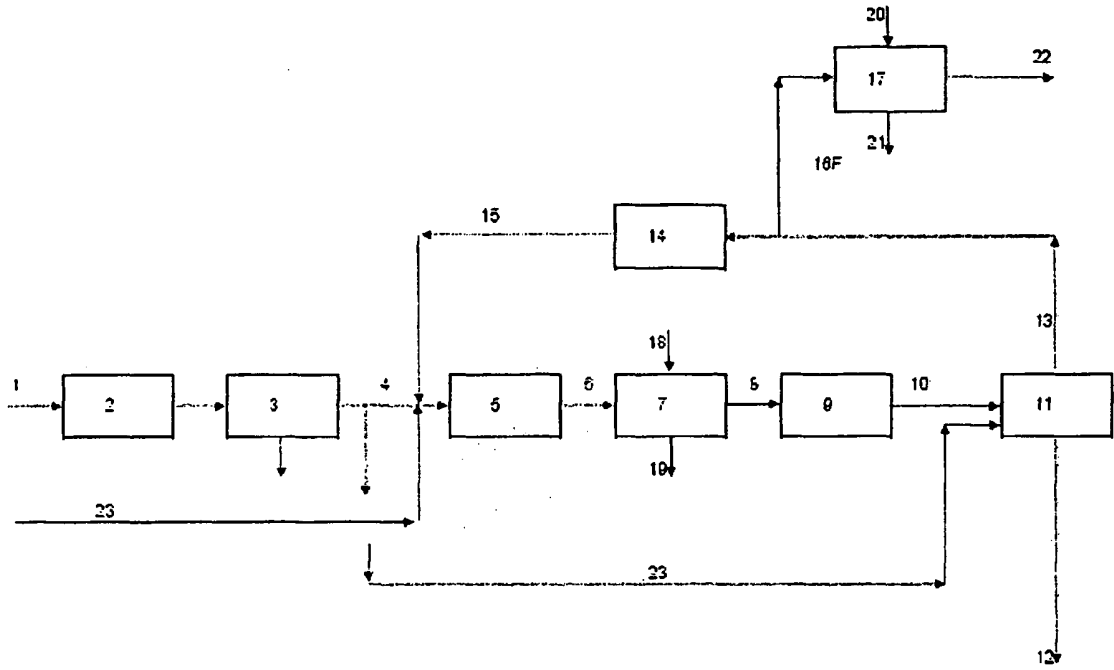


Fig. 2

