

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 926**

51 Int. Cl.:

C01B 7/04 (2006.01)

C07C 263/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08007345 .5**

96 Fecha de presentación: **15.04.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **1992592**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.11.2008**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA OXICACIÓN DE UNA MEZCLA GASEOSA QUE CONTIENE CLORURO DE HIDRÓGENO.**

30 Prioridad:
27.04.2007 DE 102007020444

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.02.2012

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

72 Inventor/es:
**Haas, Michel;
Bruns, Rainer y
Loddenkemper, Tim**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 373 926 T3

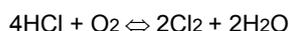
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 oxidación de una mezcla gaseosa que contiene cloruro de hidrógeno

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de cloro a partir de una mezcla gaseosa que contiene cloruro de hidrógeno y otros componentes secundarios tales como compuestos de azufre, caracterizado porque el cloruro de hidrógeno que se usa contiene menos de 100 ppm, preferentemente menos de 50 ppm, de modo particularmente preferente menos de 5 ppm, de modo muy particularmente preferente menos de 1 ppm, de azufre en forma elemental o combinada, con relación al peso de la mezcla gaseosa.

10 En una pluralidad de procedimientos químicos de reacción con cloro o fosgeno, tales como la preparación de isocianatos o cloraciones de compuestos aromáticos, se genera inevitablemente cloruro de hidrógeno. Generalmente, este cloruro de hidrógeno se transforma en cloro mediante electrolisis (véase, por ejemplo, el documento WO 97 24320 A1). Frente a estos procedimientos, que consumen mucha energía, la oxidación térmica de cloruro de hidrógeno con oxígeno puro o un gas que contenga oxígeno en catalizadores heterogéneos (denominado proceso Deacon) según



15 presenta ventajas con respecto al consumo de energía (véase, por ejemplo, el documento WO-A-04/0 14 845).

20 La oxidación catalítica de gas de HCl con O₂ dando Cl₂ y H₂O se lleva a cabo normalmente en catalizadores heterogéneos. Se usan los catalizadores más variados, por ejemplo, a base de rutenio, cromo, cobre, etc, en soporte o no. Dichos catalizadores se describen, por ejemplo, en los documentos JP 2001 019405, DE 1 567 788 A1, EP 251 731 A2, EP 936 184 A2, EP 761 593 A1, EP 711 599 A1 y DE 105 50 131 A1. En particular, en este caso se usan catalizadores a base de rutenio metálico, óxido de rutenio, óxido mixto de rutenio, oxiclورو de rutenio y cloruro de rutenio, en soporte o no. Soportes adecuados en este contexto son, por ejemplo, óxido de estaño, óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido mixto de aluminio y silicio, ceolita, óxidos y óxidos mixtos (por ejemplo de titanio, circonio, vanadio, aluminio, silicio, etc.), sulfatos metálicos, arcilla. La elección del posible portador no está limitada de ninguna manera a este listado.

25 Se ha encontrado ahora que los componentes de azufre, tales como, por ejemplo, H₂SO₄, SO₂, SO₃, H₂S o COS, actúan como venenos catalíticos. Estos componentes de azufre se depositan lentamente sobre la carga total de catalizador gradualmente. Con ello se reduce la actividad catalítica, lo que no es asumible en un uso a escala industrial. La pérdida de actividad del catalizador puede ser duradera o temporal, reversible o irreversible. Otro motivo de pérdida de actividad se basa en el hecho de que la mayor parte de los catalizadores de Deacon son tiófilos y, por lo tanto, forman compuestos con azufre más o menos estables incluso en condiciones de gran limpieza y, con ello, hacen que los componentes con actividad catalítica sean inaccesibles o bien los desactivan. Para una realización óptima del procedimiento de Deacon es necesario, por lo tanto, un contenido lo más reducido posible de componentes de azufre en el gas de HCl.

30

35 No obstante, en la mayor parte de los procesos tales como la preparación de isocianatos por fosgenación pueden estar presentes, e introducirse en el proceso de Deacon, cantidades considerables de componentes de azufre como impurezas en el gas residual de HCl. Los componentes de azufre pueden tener su origen en el gas natural/carbón que se usa para la preparación de fosgeno, es decir, puede tener lugar una entrada de componentes de azufre por medio de la calidad de CO en la preparación de fosgeno y, a continuación, por medio del gas de proceso de HCl de la planta de isocianato en el proceso de Deacon. Pueden estar presentes en el proceso de isocianato otras fuentes de azufre y pueden cargar la corriente de gas de HCl para la oxidación de HCl. Estas fuentes de azufre podrían tener su origen en aditivos que se usan en el procedimiento de isocianato, por ejemplo, en la destilación, en la calidad de los catalizadores usados, por ejemplo para la preparación y la destrucción de fosgeno, como también en la pureza de los disolventes usados.

40

45 Debido a que incluso cantidades mínimas de azufre pueden dañar reversible o irreversiblemente el catalizador de Deacon, en este caso debe realizarse una purificación completa y costosa del gas antes de que el gas del proceso de isocianato se ponga en contacto con el catalizador de Deacon. Esta purificación de los eductos antes de que entren en el reactor de Deacon es, por lo tanto, esencial para la vida útil del catalizador y, en consecuencia, para la rentabilidad de la preparación de cloro a partir de HCl mediante oxidación catalítica.

50 En el documento JP 2005-177614 se describe la separación de componentes de azufre de gas que contiene HCl o Cl₂ o ambos. La separación se realiza poniendo en contacto estos gases con metales o sus compuestos. Los metales se seleccionan de los grupos 8 - 10 del sistema periódico de los elementos.

55 La presente invención se basa, por lo tanto, en el objetivo de proporcionar un procedimiento lo más eficaz posible para reducir componentes de azufre en gas de proceso que contenga HCl procedente de una planta de isocianato que, a continuación, debe alimentarse, en particular, a un procedimiento de Deacon o similar al de Deacon para la oxidación del cloruro de hidrógeno con oxígeno.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un gas de proceso que contenga HCl procedente de una planta de isocianato con un contenido reducido en componentes de azufre en el gas de proceso que contiene HCl para un procedimiento posterior de Deacon o similar al de Deacon para la oxidación del cloruro de hidrógeno con oxígeno.

- 5 El gas que contiene cloruro de hidrógeno y azufre que se usa en el procedimiento según la invención es, en general, el gas de proceso de una reacción de fosgenación para la formación de isocianatos orgánicos; no obstante, alternativamente, puede tratarse también de los gases de proceso de reacciones de cloración de hidrocarburos.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para preparar isocianatos por fosgenación de las aminas correspondientes, en el que

- 10 a) se hace reaccionar monóxido de carbono con cloro dando fosgeno y
- b) las aminas se hacen reaccionar con fosgeno dando los isocianatos, obteniéndose una mezcla de isocianatos bruta y una corriente gaseosa que contiene cloruro de hidrógeno y
- 15 c) la mezcla de isocianatos bruta se purifica por destilación, obteniéndose el isocianato y una mezcla que contiene isocianato y residuo no evaporable con un contenido del 10 al 70 % en peso de residuo de isocianato no evaporable con relación al peso de la mezcla y
- d) la mezcla de isocianato y residuo no evaporable con un contenido del 10 al 70 % en peso obtenida en la etapa c) se alimenta a otra etapa de procesamiento, en la que se recupera isocianato por evaporación en un secador-amasador o en una caldera de separación de residuos o la amina se recupera por hidrólisis del residuo y el isocianato recuperado o la amina recuperada se reconducen al menos parcialmente a la reacción de la etapa b) y
- 20 e) a partir de la corriente de gas que contiene cloruro de hidrógeno obtenida en la etapa b) se prepara cloro mediante oxidación catalítica, siendo el contenido de azufre en forma elemental o combinada en la corriente de gas que contiene cloruro de hidrógeno que se usa en la oxidación catalítica, en total, inferior a 100 ppm, preferentemente inferior a 50 ppm, de modo particularmente preferente inferior a 5 ppm, de modo muy particularmente preferente inferior a 1 ppm, con relación al peso de la corriente de gas usada y
- 25 f) el cloro obtenido en la etapa e) se reconduce al menos parcialmente a la preparación de fosgeno de la etapa a).

A este respecto, los datos de concentración en ppm son con respecto al peso.

El gas de cloruro de hidrógeno que se hace reaccionar según la invención, que contiene compuestos de azufre, puede comprender otros componentes, tales como, en particular, hidrocarburos, CO, CO₂, componentes de nitrógeno, etc.

- 30 El azufre en forma elemental es azufre que está presente en forma de moléculas que contienen exclusivamente azufre. Por azufre en forma combinada se entienden compuestos o moléculas que además de azufre contienen también otros átomos diferentes a azufre, tales como, por ejemplo, sulfuro de hidrógeno, COS y sales de azufre. Por azufre total se entiende azufre y azufre en forma combinada.

- 35 La determinación analítica del contenido de azufre puede realizarse cromatográficamente, en particular mediante cromatografía de gases, y preferentemente en acoplamiento con espectroscopía de masas. Alternativamente a ello también puede realizarse un enriquecimiento de los componentes de azufre por medio de un adsorbente y la investigación posterior del adsorbente para determinar el azufre.

- 40 La preparación de fosgeno a partir de monóxido de carbono y cloro de la etapa a) es conocida por sí misma, por ejemplo por los documentos EP-B-881 986 o EP-A-1640341. La transformación del monóxido de carbono se realiza mediante la reacción del monóxido de carbono con cloro dando fosgeno, por ejemplo, en un catalizador de carbón activo. No obstante, también pueden usarse catalizadores alternativos. A este respecto nos remitimos al estado de la técnica (por ejemplo, los documentos DE 3327274; GB 583477; WO 97/30932; WO 96/16898; US 6713035). A escala industrial se prepara fosgeno principalmente por reacción de monóxido de carbono con cloro, preferentemente usando carbono activo como catalizador. La reacción en fase gaseosa fuertemente exotérmica se realiza a temperaturas de al menos 100 °C hasta un máximo de 600 °C, generalmente, en los reactores de haces tubulares. La eliminación del calor de reacción puede realizarse de distintos modos, por ejemplo mediante un agente intercambiador de calor líquido, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 03/072237 o mediante enfriamiento por evaporación a través de un circuito secundario con aprovechamiento simultáneo del calor de reacción para la generación de vapor, tal como divulga, por ejemplo, el documento US 4764308. Preferentemente,
- 45 en la etapa a) se usa como catalizador carbón activo, conteniendo el carbón activo un contenido de azufre total inferior al 1 % en peso, en particular inferior al 0,5 % en peso, con relación al peso total del catalizador. Además, la etapa a) según la invención se lleva a cabo preferentemente a temperaturas inferiores o iguales a 300 °C y, además, la etapa a) según la invención se realiza en combinación con la generación de vapor. Además, el catalizador según la etapa a) tiene preferentemente una superficie específica superior a 10 m²/g.
- 50

El uso del catalizador preferente para la preparación de fosgeno en las condiciones preferentes de la etapa a) da como resultado una entrada claramente reducida de componentes de azufre en el gas de proceso que contiene cloruro de hidrógeno de la etapa b) que se hace reaccionar en una reacción de oxidación catalítica de la etapa e) para dar cloro, posibilitando, por lo tanto, una vida útil claramente prolongada del catalizador usado en la etapa e).

- 5 La preparación de isocianatos mediante fosgenación de aminas primarias y la purificación por destilación posterior del isocianato bruto son, en general, conocidas. Para el procedimiento según la etapa b) según la invención pueden usarse aminas primarias. Son particularmente adecuadas aminas, en particular diaminas, a base de hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos con 1 a 15 átomos de carbono. Son aminas particularmente muy adecuadas 1,6-diaminohexano (HDA), 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano (IPDA) y 4,4'-diaminodiclohexilamina. Se usa preferentemente 1,6-diaminohexano. También pueden usarse para el procedimiento según la invención aminas aromáticas. Son ejemplos de aminas aromáticas preferentes toluidiamina (TDA), en particular 2,4-TDA y 2,6-TDA
- 10 y sus mezclas, diaminobenceno, naftildiamina (NDA) y 2,2'-2,4' o 4,4'-metilendifenildiamina (MDA) o mezclas isoméricas de las mismas. Es particularmente preferente la toluidiamina (TDA), en particular 2,4-TDA y 2,6-TDA y sus mezclas. Son también particularmente preferentes 2,2'-2,4' o 4,4'-metilendifenildiamina (MDA) y sus mezclas.
- 15 La reacción de aminas con fosgeno es sustancialmente conocida y se describe, por ejemplo, en Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª ed. Vol. A 19, páginas 390 y siguientes, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991 y G. Oertel (Ed.) Polyurethane Handbook, 2ª edición, Hanser Verlag, Munich, 1993, páginas 60 y siguientes, así como G. Wegener y col., Applied Catalysts A: General 221 (2001), páginas 303-335, Elsevier Science B.V.
- 20 Preferentemente, la reacción de, por ejemplo, TDA y fosgeno en la etapa b) tiene lugar como sigue: A partir de TDA se prepara TDI mediante reacción con fosgeno en la etapa de procedimiento b). Preferentemente, la TDA procede de la hidrogenación de dinitrotolueno (DNT). La etapa de procedimiento b) se denomina por ello también como fosgenación. La reacción se realiza con formación de cloruro de hidrógeno como subproducto.

- 25 La síntesis de isocianatos, en general, y de TDI en particular, es suficientemente conocida en el estado de la técnica, usándose generalmente fosgeno en exceso estequiométrico, con relación a la amina, preferentemente TDA. Habitualmente la fosgenación de la etapa b) tiene lugar en fase líquida (DE 3744001 C1, EP 0314985 A1), pudiendo disolverse el fosgeno y la TDA en un disolvente. Los disolventes preferentes son clorobenceno, o-diclorobenceno, p-diclorobenceno, triclorobencenos, los clorotoluenos o cloroxilenos correspondientes, cloroetilbenceno, monoclorodifenilo, cloruro de α - o β -naftilo, éster etílico del ácido benzoico, éster dialquílico del ácido ftálico, ftalato
- 30 de diisodietilo, tolueno y xileno. Otros ejemplos de disolventes adecuados son los conocidos del estado de la técnica. Como conocidos, además, del estado de la técnica, por ejemplo, del documento WOA-96/16028, también puede operar como disolvente para fosgeno el mismo isocianato formado. En otra forma de realización preferente tiene lugar la fosgenación por encima del punto de ebullición de la TDA. La fosgenación en fase gaseosa se describe, por ejemplo, en los documentos EP 570 799 A, EP 1555258 A1, EP 1526129 A1 o DE 10161384 A1. Las
- 35 ventajas de este procedimiento con respecto a la fosgenación en fase líquida de otro modo habitual se encuentran en el ahorro de energía que se logra minimizando un circuito costoso de disolvente y fosgeno.

La TDA puede hacerse reaccionar con fosgeno en una reacción de una o dos o, dado el caso, varias etapas. A este respecto es posible un modo de operación en continuo y también de forma discontinua.

- 40 Si se elige una fosgenación de una etapa en la fase gaseosa, la reacción se lleva a cabo a una temperatura superior a la temperatura de ebullición de la TDA preferentemente dentro de un tiempo de contacto promedio de 0,05 a 5 segundos y a temperaturas de 200 a 600 °C (DE 10161384 A1). Si la fosgenación se elige en fase gaseosa, esta reacción se lleva a cabo preferentemente de modo adiabático. Además, preferentemente, la fosgenación se lleva a cabo preferentemente en fase gaseosa en un reactor tubular sin tabiques móviles, alimentándose los gases al reactor preferentemente de forma exenta de remezclado.

- 45 En la fosgenación en la fase líquida se usan habitualmente temperaturas de 20 a 240 °C y presiones de 100 a aproximadamente 5000 kPa (US-A-3.544.611). La fosgenación en fase líquida puede llevarse a cabo en una etapa o en varias, pudiendo usarse fosgeno en exceso estequiométrico. A este respecto, la solución de TDA y la solución de fosgeno se combinan preferentemente mediante un elemento mixto estático y a continuación, por ejemplo, se llevan de abajo a arriba usando una o varias columnas de reacción, en las que la mezcla reacciona dando el isocianato deseado. Además de columnas de reacción, que están provistas de elementos mixtos adecuados, pueden usarse
- 50 también recipientes de reacción con dispositivo de agitación. Además de elementos mixtos estáticos también pueden usarse elementos mixtos dinámicos. Los elementos mixtos estáticos y dinámicos adecuados son conocidos del estado de la técnica.

- 55 Generalmente, la preparación en continuo de isocianato en fase líquida a escala industrial se lleva a cabo en dos etapas. A este respecto, en la primera etapa, en general, a temperaturas de, como máximo, 220 °C, preferentemente de como máximo 160 °C a partir de amina y fosgeno se forma el cloruro de carbamoilo y a partir de amina y cloruro de hidrógeno disociado clorhidrato de amina. Esta primera etapa es fuertemente exotérmica. En la segunda etapa se disocia el cloruro de carbamoilo dando TDI y cloruro de hidrógeno y también se transforma el clorhidrato de amina

en cloruro de carbamóilo. La segunda etapa se lleva a cabo, generalmente, a temperaturas de al menos 90 °C, preferentemente de 100 a 240 °C.

5 Preferentemente, la fosgenación se realiza en fase gaseosa, debido a que la fosgenación en fase gaseosa, generalmente a una presión aumentada, se lleva a cabo como fosgenación en fase líquida y con ello se facilita una condensación posterior del HCl antes de su entrada en la oxidación catalítica. Preferentemente, la presión absoluta en la fosgenación se encuentra, por lo tanto, en el intervalo de 100 a 3.000 kPa, preferentemente de 100 a 600 kPa.

10 La fosgenación se realiza preferentemente en fase gaseosa, debido a que en la fosgenación en fase gaseosa los materiales inertes añadidos, en particular el nitrógeno, provocan una dilución de la corriente de gas de proceso que contiene cloruro de hidrógeno para la oxidación catalítica dando cloro según la etapa e), con lo que la exotermia de la oxidación catalítica de HCl para dar cloro se controla mejor y de un modo más sencillo y se simplifica la eliminación del calor de reacción en la etapa e). La adición de materiales inertes en la fosgenación en fase gaseosa mejora la eliminación de calor en la etapa e) e impide, por ello, el sobrecalentamiento local del catalizador, es decir, con ello se prolonga la vida útil del catalizador.

15 A través de los disolventes que se usan en la fosgenación en fase líquida o en fase gaseosa se cargan los componentes de azufre incluidos en el disolvente en su corriente de gas de proceso que contiene cloruro de hidrógeno procedente de la etapa b) en la oxidación catalítica de HCl para dar cloro según la etapa e). Para la fosgenación se usa de modo particularmente preferente un disolvente con un contenido de azufre total inferior a 5 ppm, preferentemente inferior a 3 ppm.

20 La fosgenación se lleva a cabo preferentemente en fase gaseosa, debido a que el contenido total de disolvente (la cantidad total de disolvente) en este procedimiento se reduce claramente con respecto a la fosgenación en fase líquida y, por ello, también el contenido de azufre total se reduce claramente. Esto da como resultado un tiempo de permanencia claramente prolongado del catalizador en la etapa e).

25 La fosgenación de la etapa b) se lleva a cabo preferentemente en fase gaseosa, debido a que el documento EP0570799 enseña que los rendimientos en la fosgenación en fase gaseosa son superiores al 95 %. El alto rendimiento provoca una producción reducida de mezcla de residuo de TDI evaporable que debe procesarse en la etapa c). Con ello se reduce la cantidad que se introduce, dado el caso, en la etapa d) de aditivos que contienen, dado el caso, azufre y esto conlleva una reducción del contenido de azufre en el gas de proceso que contiene cloruro de hidrógeno que se oxida catalíticamente en la etapa e) para dar cloro. Por lo tanto, mediante la fosgenación en fase gaseosa de la etapa b) se prolonga la vida útil del catalizador en la etapa e).

30 La corriente líquida de producto, el toluilendiisocianato, se alimenta en la etapa c) después de un procesamiento por destilación, generalmente de varias etapas, separándose, recuperándose y alimentando de nuevo al proceso el fosgeno aún disuelto en la mezcla de isocianato bruta procedente de la etapa b), así como el disolvente. La destilación de la mezcla bruta de isocianato de la etapa c) puede realizarse según procedimientos conocidos en general (tales como los que se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A- 1413571 y US 2003/0230476 A1).
35 La destilación se realiza, en general, en varias etapas y se describe, por ejemplo, en los documentos WO-A-2004/056757 y EP-B-1575907.

No obstante, todos los procedimientos conocidos para purificar por destilación el TDI bruto en la etapa c) tienen en común que además del TDI purificado deseado procedente de la destilación se obtiene una mezcla que contiene toluilendiisocianato y residuo de destilación que debe tratarse adicionalmente. La separación de la mezcla de
40 residuo de TDI que se procesa adicionalmente en la etapa d) puede realizarse, a este respecto, al comienzo, en la mitad y al final de la secuencia de destilación a partir de las corrientes residuales de las respectivas columnas.

La recuperación del disolvente en la destilación de la etapa c) y/o en el procesamiento posterior de la etapa d) y la retroalimentación a la etapa de fosgenación b) conduce a que los componentes de azufre presentes en el disolvente se introduzcan en el gas de proceso que contiene cloruro de hidrógeno procedente de la etapa b), la corriente
45 gaseosa que contiene cloruro de hidrógeno, y en consecuencia puedan dañar el catalizador en la etapa e). Además, la retroalimentación de disolvente procedente de la destilación de la etapa c) y/o procedente de otros procesamientos de la etapa d) provoca que los componentes de azufre procedentes de los aditivos usados en la etapa c) y/o d) penetren en el circuito de disolvente en la etapa de fosgenación b) y, con ello, en el gas de proceso que contiene cloruro de hidrógeno que se oxida catalíticamente en la etapa e). Con ello, los componentes de azufre
50 de los aditivos usados en la etapa c) y/o d) pueden provocar una disminución de la vida útil del catalizador en la etapa e).

En la etapa d), la mezcla obtenida en la etapa c) que contiene isocianato y residuo de destilación de TDI no evaporable con un contenido de residuo del 1 al 70 % en peso, preferentemente del 20 al 70 % en peso, con relación al peso de la mezcla, se somete a una etapa de procesamiento adicional, para lograr un rendimiento en TDI
55 lo más elevado posible y minimizar la producción de residuos que hay que eliminar.

Para ello puede concentrarse más la mezcla que contiene isocianato y residuo de TDI no evaporable primeramente usando un evaporador, obteniéndose isocianato adicional que se alimenta a la destilación de la etapa c) y obteniéndose una mezcla que contiene isocianato y residuo de isocianato no evaporable con cantidades superiores

al 30 % en peso de residuo de isocianato no evaporable, preferentemente superiores al 40 % en peso de residuo de isocianato no evaporable, con relación al peso de la mezcla. Esta mezcla puede procesarse según varios procedimientos posibles:

5 En una primera forma de realización, el procesamiento se realiza en una caldera de recuperación de residuos, es decir, en un recipiente agitado y calentado, mezclando hidrocarburos de alto punto de fusión (preferentemente betunes) que son inertes en las condiciones de destilación, para separar por destilación si es posible totalmente el isocianato libre presente aún en el residuo. El residuo remanente puede descargarse como sólido de flujo libre e incinerarse tal como se describe en el documento EP 0548685 A2. A este respecto, la desventaja es que el betún puede contener cantidades considerables de compuestos de azufre. Estos compuestos de azufre pueden
10 descargarse en condiciones de destilación y, a continuación, en los lavados posteriores con disolvente, lixiviarse de la corriente gaseosa de destilación. El disolvente contaminado con los compuestos de azufre se usa tal como se ha descrito anteriormente en la fosgenación según la etapa b) y provoca con ello una disminución de la vida útil del catalizador en la etapa e). Preferentemente, en esta forma de realización se usan betunes con un contenido de azufre total inferior al 5 % en peso, preferentemente betunes casi exentos de azufre con un contenido de azufre total inferior al 1 %.

En una forma de realización alternativa el procesamiento se realiza en la etapa d) usando un secador-amasador (US 5.446,196). En este procedimiento se reemplazan los recipientes calentados y agitados descritos anteriormente por secadores-amasadores. Mediante el uso de, por ejemplo, betunes, el residuo remanente, como en el ejemplo mencionado anteriormente, se obtiene como sólido de flujo libre que puede usarse como combustible, por ejemplo,
20 en fábricas de cemento. Preferentemente, en esta forma de realización se usan también betunes con un contenido de azufre total inferior al 5 % en peso, preferentemente betunes casi exentos de azufre con un contenido de azufre total inferior al 1 %.

En otra forma de realización preferente, el procesamiento se realiza en la etapa d) usando secadores-amasadores con al menos dos ejes giratorios, con lo que puede renunciarse al uso de betunes. En el documento DE 10120391 A1, por ejemplo, se divulgan secadores-amasadores adecuadas con dos ejes giratorios.

En otra forma de realización particularmente preferente el procesamiento se realiza después de la etapa d) en una hidrólisis a presión con agua, obteniéndose las aminas primarias que se usan en la etapa b). La hidrólisis a presión es conocida por sí misma y se describe, por ejemplo, en los documentos WO-A-2007/007887 o WO-A-2007/007791 o US-B-6.673.960. La hidrólisis a presión es particularmente preferente cuando el isocianato es TDI. En otra forma
30 de realización preferente la hidrólisis se realiza usando aditivos casi exentos de azufre con un contenido de azufre inferior al 1 % en peso.

En el residuo se encuentran cantidades no despreciables de compuestos a partir de los cuales puede recuperarse TDA mediante una hidrólisis tales como, por ejemplo, carbodiimidias, ureas, uretdionas, etc. Por ello, en vez de la secadora amasadora o las calderas de recuperación de residuos, con las que debe usarse betún que contiene
35 azufre, preferentemente puede separarse en la etapa d) primeramente isocianato y, dado el caso, cloruro de hidrógeno y disolvente en un evaporador, obteniéndose una mezcla líquida que contiene del 30 al 70 % en peso de isocianato, preferentemente TDI, y del 30 al 70 % en peso de residuo. Esta mezcla se procesa adicionalmente, a continuación, en la hidrólisis del residuo. La hidrólisis del residuo es una reacción con agua, denominada hidrólisis. La hidrólisis del residuo se favorece, en general, con bases o ácidos. La hidrólisis puede usarse para desnaturalizar el residuo de destilación de TDI, tal como se describe en el documento US-A-4.091.009. Otra posibilidad es la recuperación de la TDA que después puede hacerse reaccionar en el proceso de isocianato con adición de fosgeno para dar TDI. Procedimientos de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos DE-A-29 42 678, JP-A-5 8201 751 y DE-A-19 62 598. La hidrólisis del residuo puede llevarse a cabo tanto en procesos en lotes, como también en continuo, por ejemplo en un reactor tubular. Las temperaturas preferentes se encuentran en el intervalo
45 de 100 °C a 280 °C y la presión es preferentemente de entre 100 kPa y 5.000 kPa.

La hidrólisis del residuo de destilación se realiza sin betún y con productos químicos pobres en azufre y posibilita, por lo tanto, una reducción clara de la carga de azufre en el gas de desecho de HCl para la oxidación del cloruro de hidrógeno.

Por lo tanto, en la etapa d) se hace reaccionar preferentemente la corriente que contiene sustancialmente isocianato y residuo no evaporable en una hidrólisis a presión con agua, obteniéndose las aminas primarias. Este procedimiento es preferente particularmente en el caso de que el isocianato sea TDI.

Una combinación de las etapas descritas, tal como, por ejemplo, una hidrólisis del residuo con una purificación por absorción posterior del gas HCl, es absolutamente adecuada para reducir la carga de azufre aún más.

Sustancialmente, también se puede renunciar al procesamiento de la mezcla de producto isocianato y residuo de destilación de la etapa d) e incinerar la misma en continuo o de forma discontinua. El procedimiento es técnicamente sencillo y puede usarse para generar vapor útil siempre que exista una planta de procesamiento térmico adecuada para ello cerca de la planta de producción de isocianato, para garantizar una descarga a través de una conexión de tuberías.

El objetivo de la presente invención de proporcionar un gas de proceso que contenga cloruro de hidrógeno a una planta de isocianato para un procedimiento posterior de Deacon o similar al de Deacon para la oxidación del cloruro de hidrógeno con oxígeno se logró, en resumen, en la etapa d) debido a que el procesamiento del residuo de destilación de TDI no evaporable en la etapa d) puede lograrse añadiendo betunes pobres en azufre con contenidos totales de azufre inferiores al 5 %, preferentemente betunes prácticamente exentos de azufre con contenidos totales de azufre inferiores al 1 % en peso.

Además, el objetivo de la presente invención se logra al poder realizarse el procesamiento del residuo de destilación de TDI no evaporable en secadores-amasadores con varios ejes sin adición de betunes.

Además, el objetivo de la presente invención se logra al poder realizarse el procesamiento del residuo de destilación de TDI no evaporable hidrolíticamente en la etapa d). A este respecto, se usan preferentemente aditivos prácticamente exentos de azufre con un contenido total de azufre inferior al 1 % en peso.

Además, el objetivo de la presente invención se logra renunciando a un procesamiento del residuo de destilación de TDI no evaporable en la etapa d), y este residuo, por ejemplo, se somete a un procesamiento térmico tal como, por ejemplo, una incineración.

Alternativamente, la corriente de gas de proceso de HCl de la etapa b), la corriente gaseosa que contiene cloruro de hidrógeno, puede purificarse primeramente mediante una absorción, una adsorción (carbón activo, adsorbente) o un lecho de protección de azufre y compuestos de azufre, antes de llevarla a la etapa e) de oxidación del HCl.

En la etapa e) se prepara la corriente gaseosa que contiene cloruro de hidrógeno obtenida en la etapa b) mediante oxidación catalítica del cloro, siendo el contenido de azufre en forma elemental o combinada en la corriente gaseosa que contiene cloruro de hidrógeno que se usa en la oxidación catalítica en total inferior a 100 ppm, preferentemente inferior a 50 ppm, particularmente inferior a 5 ppm, muy particularmente inferior a 1 ppm, especialmente de modo muy particularmente preferente inferior de 0,001 a 1 ppm, con relación al peso de la corriente de cloruro de hidrógeno. Por lo tanto, es necesario proporcionar la primera corriente gaseosa que contiene cloruro de hidrógeno obtenida en la etapa b) con la pureza o la cantidad de azufre exigida. Esto puede lograrse tomando las medidas descritas. Por lo tanto, puede ser necesario, dado el caso, purificar las corrientes gaseosas que contienen cloruro de hidrógeno obtenidas en la etapa b) antes de su uso en la oxidación catalítica para dar cloro.

La eliminación de azufre en forma elemental o combinada del gas de HCl obtenido en las etapas b) no puede realizarse mediante un lavado con agua, debido a que en ese caso el HCl se absorbería y, por lo tanto, se generarían inevitablemente pérdidas de HCl. Una absorción total del HCl en agua dando ácido clorhídrico, la purificación del ácido clorhídrico y la desorción posterior del HCl del ácido clorhídrico acuoso consume mucha energía y proporciona, dado el caso, una purificación insuficiente. Por lo tanto, el procesamiento es complicado.

Procedimientos de purificación del HCl preferentes son los procedimientos de adsorción con, por ejemplo, carbón activo o distintos materiales de absorción cerámicos tales como óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de circonio, etc u óxidos mixtos. Preferentemente se usan materiales de adsorción que puedan regenerarse. Los materiales de adsorción pueden estar impregnados con metales o compuestos metálicos. Compuestos posibles son, por ejemplo, óxido de cobre, óxido de lantano, óxido de cinc, óxido de titanio, titanato de cinc, óxido de hierro, óxido de calcio, silicato y óxido de aluminio, así como compuestos mixtos. Pueden usarse también varios lechos de adsorción conectados en serie, cuyo contenido puede diferir. Esta etapa de adsorción puede llevarse a cabo en un lecho fijo o en un lecho fluidizado, preferentemente en un lecho fijo, en un intervalo de temperatura de 0 °C a 600 °C, preferentemente de 20 °C a 400 °C y un intervalo de presión que se encuentra entre 100 kPa y 5.000 kPa, preferentemente en el intervalo de oxidación de HCl que se usa en la etapa siguiente. La regeneración del lecho de adsorción puede realizarse cortando la corriente de HCl y la introducción posterior de un gas inerte, dado el caso con otros componentes tales como oxígeno o hidrógeno, a temperatura elevada.

Otra posibilidad preferente consiste en integrar un concepto de lecho de protección. A este respecto, el cloruro de hidrógeno y, dado el caso, otros gases tales como, por ejemplo, oxígeno o cloro o una mezcla de varios gases se conduce a través de un catalizador. A este respecto, los componentes de azufre se precipitan mediante una reacción química (por ejemplo, oxidación y/o formación de complejos). En este concepto puede garantizarse una eliminación simultánea de otros componentes mediante una reacción química. De este modo, es posible una oxidación de monóxido de carbono, otro posible veneno catalítico, así como hidrocarburos sustituidos o no sustituidos, en presencia de oxígeno. Este tipo de diseño de la invención puede llevarse a cabo tanto en un reactor de lecho fijo como también en un reactor de lecho fluidizado. Una purificación de este tipo se describe, por ejemplo, en el documento JP2005-177614.

Alternativamente puede eliminarse directamente el azufre de la corriente gaseosa procedente de las calderas de recuperación de residuos o secadores-amasadores mediante una adsorción o lecho de protección antes de llevarla de nuevo a la etapa de fosgenación. Esto tiene la ventaja de que se deben purificar cantidades de gas claramente reducidas.

En la etapa d) se retira de la mezcla que contiene isocianato y residuo no evaporable obtenida en la etapa c) una corriente gaseosa que contiene isocianato y, dado el caso, disolvente presente y, dado el caso, trazas de

compuestos de azufre presentes. En una forma de realización preferente también se realiza la separación de cloruro de hidrógeno dado el caso aún presente de la mezcla que contiene isocianato y residuo en la etapa d). Esta forma de realización es particularmente preferente cuando se usan en la etapa d) secadores-amasadores o calderas de recuperación de residuos. Preferentemente, la corriente gaseosa que contiene isocianato y, dado el caso, disolvente obtenida de este modo se purifica, a continuación, en una absorción o en un lecho de protección de azufre y compuestos de azufre.

Todos los procedimientos mencionados tienen en común que dan como resultado una disminución de la proporción de azufre en el gas de proceso conducido a una planta de isocianato para un proceso de Deacon. En cada caso, la eliminación de azufre del gas de proceso de isocianato se lleva a una etapa de purificación adicional, a menudo costosa, en el proceso de Deacon antes de que el gas entre en contacto con el catalizador. La forma de realización en la que se procesa en residuo mediante hidrólisis en la etapa d) es comparativamente sencilla.

No obstante, también es ventajoso, influir en la pureza del gas de HCl de la planta de isocianato con respecto al contenido de componentes de azufre debido a que las fuentes de azufre se reducen en el procedimiento completo de isocianato por sí mismas. Por ello, preferentemente, el contenido de azufre en la corriente de entrada que contiene CO en la preparación de fosgeno en la etapa a) se reduce para evitar una contaminación de la corriente de gas residual de HCl.

Otra posibilidad de ajustar un contenido reducido de azufre en el fosgeno es, por ejemplo, el uso de eductos de alta calidad cualitativa en la preparación de fosgeno, que ya presenten un contenido correspondientemente reducido de azufre. En particular, a este respecto, se proporciona el uso de CO con un contenido correspondientemente reducido de azufre, preferentemente inferior a 100 ppm, preferentemente inferior a 10 ppm, de modo particularmente preferente inferior a 1 ppm. Los procedimientos de preparación de CO con un contenido reducido de azufre son conocidos por el experto. De este modo puede usarse, por ejemplo, CO que se haya obtenido mediante gasificación del carbón, reformado con vapor, reformado con CO₂, oxidación parcial de hidrocarburos u otros procedimientos. El CO también puede obtenerse mediante separación de mezclas gaseosas que contengan CO. Procedimientos de este tipo para la preparación u obtención de CO se describen, por ejemplo, en *Chemische Technik* (Hrsg.: Dittmeyer, Keim, Kreysa, Oberholz), 5ª edición., volumen 4, páginas 981-1007.

El contenido de azufre reducido exigido en el CO se logra usando materias primas para la preparación u obtención de CO que estén prácticamente exentas de azufre o que presenten un contenido de azufre lo suficientemente reducido. A este respecto es irrelevante como se logre que las materias primas que se usan para la preparación u obtención de CO estén exentas de azufre o tengan un contenido lo suficientemente reducido de azufre.

Otra posibilidad de lograr el contenido reducido en azufre exigido en el CO consiste en la eliminación de azufre (presente en forma elemental o combinada) a partir del CO que se va a usar. En la bibliografía se describen numerosos procedimientos que sirven para este fin. Por ejemplo, se puede mencionar la eliminación de impurezas que contienen azufre tales como H₂S según el documento US-A1-2005/0025693, debido a que la corriente gaseosa que contiene CO se pone en contacto con carbón activo que se ha impregnado con un óxido metálico. Otra posibilidad es, por ejemplo, según el documento DE-A1-103 01 434, la conversión de compuestos de azufre inorgánicos y orgánicos en presencia de vapor de agua en contacto con un óxido de aluminio a temperatura elevada y conducción de la mezcla gaseosa obtenida a través de una masa que contiene hidróxido de hierro en presencia de vapor de agua y cantidades definidas de oxígeno. El documento DE-A1-103 01 434 menciona otras posibilidades de eliminar las impurezas que contienen azufre del CO.

El CO ampliamente exento de azufre obtenido de este modo puede hacerse reaccionar, a continuación, en el marco de procesos habituales y conocidos tales como los que se describen, por ejemplo, en *Ullmanns Enzyklopädie der industriellen Chemie*, 3ª edición, volumen 13, páginas 494-500, para dar fosgeno.

Otra ruta de obtención de fosgeno con un contenido reducido de azufre elemental o combinado es la separación de azufre elemental o combinado a partir del mismo fosgeno. En este caso también pueden usarse, en principio, de nuevo, todos los procedimientos de separación habituales, por ejemplo destilación, adsorción y similares. Para el procedimiento según la invención, por último, es determinante únicamente el cumplimiento del límite superior mencionado anteriormente para la concentración de azufre elemental o combinado.

Preferentemente, el fosgeno obtenido en la etapa a) presenta un contenido de azufre en forma elemental o combinada inferior a 100 ppm.

El procedimiento según la invención para la preparación de cloro mediante oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno, en el que la corriente de cloruro de hidrógeno que se usa presenta un contenido de azufre en forma elemental o combinada inferior a 100 ppm, preferentemente inferior a 50 ppm, de modo particularmente preferente inferior a 5 ppm, de modo muy particularmente preferente inferior a 1 ppm, con relación al peso de la corriente de cloruro de hidrógeno, posibilita, por ejemplo, en el acoplamiento con un proceso de isocianato, lograr tiempos de permanencia prolongados considerablemente del catalizador de Deacon y, en caso de procesos de envenenamiento reversibles o parcialmente reversibles, tiempos de desactivación prolongados y, con ello, lograr una vida útil más larga del catalizador.

La oxidación catalítica del cloruro de hidrógeno en el procedimiento según la invención puede llevarse a cabo de forma adiabática o isotérmica o aproximadamente isotérmica, de forma discontinua, pero preferentemente en continuo como procedimiento en lecho fijo o fluidizado, preferentemente como procedimiento en lecho fijo, de modo particularmente preferente en reactores de haces tubulares en catalizadores heterogéneos a una temperatura del reactor de 180 a 500 °C, preferentemente de 200 a 450 °C, de modo particularmente preferente de 220 a 400 °C y a una presión de 1000 a 25000 hPa (1 a 25 bar), preferentemente de 1.200 a 20.000 hPa, de modo particularmente preferente de 1.500 a 17.000 hPa y especialmente de 2.000 a 15.000 hPa.

Los aparatos de reacción habituales, en los que se lleva a cabo la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno son reactores de lecho fijo o de lecho fluidizado. La oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno puede llevarse a cabo también en varias etapas.

En el funcionamiento isotérmico o aproximadamente isotérmico, así como adiabático también pueden usarse varios, preferentemente de 2 a 10, de modo particularmente preferente de 2 a 6, de modo muy particularmente preferente de 2 a 5, especialmente de modo muy particularmente preferente 2, 3 ó 4, reactores conectados en serie con refrigeración intermedia adicional. El cloruro de hidrógeno puede añadirse bien totalmente junto con el oxígeno antes del primer reactor o bien repartirse entre los distintos reactores. Esta conexión en serie de reactores individuales también puede agruparse en un solo aparato.

Otra forma de realización preferente de un dispositivo adecuado para el procedimiento consiste en que se usa una carga de catalizador en la que la actividad del catalizador aumenta en dirección de la corriente. Una estructuración de este tipo de la carga de catalizador puede realizarse mediante diferentes impregnaciones del soporte del catalizador con masa activa o mediante distintas diluciones del catalizador con un material inerte. Como materiales inertes pueden usarse, por ejemplo, anillos, cilindros o bolas de dióxido de titanio, dióxido de circonio o sus mezclas, óxido de aluminio, esteatita, cerámica, vidrio, grafito, acero noble o aleaciones de níquel. En el uso preferente de cuerpos de moldeo catalizadores el material inerte debe tener preferentemente dimensiones exteriores similares.

Como cuerpos de moldeo catalizadores son adecuados cuerpos de moldeo con formas discretionales; preferentemente son pastillas, anillos, cilindros, estrellas, ruedas de coche o bolas, siendo formas particularmente preferentes anillos, cilindros o la forma de estrella.

Como catalizadores heterogéneos son adecuados, en particular, compuestos de rutenio o compuestos de cobre sobre materiales de soporte, que también pueden estar dotados, siendo preferentes, dado el caso, catalizadores de rutenio dotados. Como materiales soporte son adecuados, por ejemplo, dióxido de silicio, grafito, dióxido de titanio con estructura de rutilo o anatasa, dióxido de circonio, óxido de aluminio o sus mezclas, preferentemente dióxido de titanio, dióxido de circonio, óxido de aluminio o sus mezclas, de modo particularmente preferente óxido de γ - o δ -aluminio o sus mezclas.

Los catalizadores en soporte de cobre o rutenio pueden obtenerse, por ejemplo, impregnando el material soporte con soluciones acuosas de CuCl_2 o RuCl_3 y, dado el caso, un promotor para el dopaje, preferentemente en forma de su cloruro. La conformación del catalizador puede realizarse después o preferentemente antes de la impregnación del material soporte. [

Para el dopaje de los catalizadores son adecuados como promotores, metales alcalinos tales como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, preferentemente litio, sodio y potasio, de modo particularmente preferente potasio, metales alcalinotérreos tales como magnesio, calcio, estroncio y bario, preferentemente magnesio y calcio, de modo particularmente preferente magnesio, tierras raras tales como escandio, lantano, cerio, praseodimio y neodimio, preferentemente escandio, itrio, lantano y cerio, de modo particularmente preferente lantano y cerio, o sus mezclas.

Los cuerpos moldeados pueden secarse a continuación a una temperatura de 100 a 1000 °C, preferentemente de 100 a 500 °C, preferentemente en atmósfera de nitrógeno, argón o de aire y, dado el caso, se calcinan. Preferentemente los cuerpos de molde se secan a continuación a de 100 a 150 °C y a continuación se calcinan a de 200 a 400 °C.

La conversión del cloruro de hidrógeno en paso sencillo puede limitarse preferentemente a del 15 al 90 %, preferentemente a del 40 al 85 %. El cloruro de hidrógeno no transformado puede recuperarse después de la separación parcial o totalmente en la oxidación catalítica del cloruro de hidrógeno.

El calor de reacción de la oxidación catalítica del cloruro de hidrógeno puede aprovecharse de un modo ventajoso para generar vapor de agua a alta presión. Este puede aprovecharse, por ejemplo, para operar un reactor de fosgenación o una columna de destilación, en particular columnas de destilación de isocianato.

El cloro obtenido según el procedimiento según la invención puede hacerse reaccionar a continuación parcialmente según el procedimiento conocido del estado de la técnica con monóxido de carbono para dar fosgeno, que se puede usar para la preparación de isocianatos a partir de las aminas correspondientes. El cloruro de hidrógeno que se genera de nuevo en la fosgenación de las aminas puede hacerse reaccionar, a continuación, según los procedimientos descritos para dar cloro.

Mediante el procedimiento según la invención se reduce claramente el contenido de azufre en la corriente de HCl, con lo que se prolonga el tiempo de permanencia del catalizador de Deacon en la siguiente etapa y una posible precipitación de los componentes de azufre (dependiente del catalizador) conduce lentamente a una desactivación reducida del catalizador.

5 La figura 1 muestra, como ejemplo, una forma de realización preferente del procedimiento según la invención para la preparación de isocianatos, en la que los símbolos siguientes tienen el significado siguiente:

A Síntesis de fosgeno (etapa a))

B: Síntesis de isocianato (etapa b))

C: Destilación (etapa c))

10 D: Hidrólisis del residuo (etapa d))

E: Oxidación catalítica de HCl

F: Amina

G: Isocianato:

15 El cloro preparado en E se reconduce a la síntesis de fosgeno en A. La amina F recuperada en D se reconduce a la fosgenación en B.

Ejemplos

Ejemplo 1:

20 Se disuelven 10 g de n-hidrato de cloruro de rutenio en 34 ml de agua y se añaden 200 g de soporte ($\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (85:15 m/m); 1,5 mm) y se mezclan hasta que la solución haya sido absorbida por el soporte. El soporte impregnado de este modo se deja en reposo 1 hora. El sólido húmedo se seca, por último, sin lavar en el horno de mufla durante 4 h a 60 °C y 16 h a 250 °C.

25 Se hacen pasar 2 g del catalizador seco a 300 °C por un flujo gaseoso de 8 l/h (STP) de oxígeno, 2 l/h (STP) de cloruro de hidrógeno y 10 l/h (STP) de nitrógeno. La cantidad de cloro formando se determina introduciéndolo en una solución de yoduro de potasio al 16 % y valoración del yodo generado con tiosulfato. Se genera un rendimiento espacio-tiempo constante con el transcurso del tiempo de 0,48 kg de cloro / (kg de cat. h).

En otros experimentos se añaden mediante bombas de perfusión determinadas cantidades de componentes de azufre, siendo el resto de las condiciones las mismas. Los datos de cantidades para compuestos de azufre en ppm se refieren a la corriente gaseosa total. La disminución del rendimiento espacio tiempo (actividad) del catalizador después de 10 horas de tiempo de envenenamiento con SO_2 y COS se indica en la tabla 1.

30

Tabla 1

Componente de azufre	Cantidad de componente de azufre (ppm)	Caída de actividad en 10 h
SO₂	525	69 %
SO₂	158	55 %
SO₂	53	11 %
COS	53	21 %
COS	11	20 %

Ejemplo 2:

35 El fosgeno generado mediante reacción de monóxido de carbono con cloro en carbón activo se hace reaccionar a temperaturas superiores a 300 °C en fase gaseosa con 2,5 toneladas de TDA gaseoso dando TDI bruto. Una corriente parcial se oxida después de purificación mediante una trampa de ultrafrío dando cloro. El TDI bruto se purifica por destilación, obteniéndose una mezcla de residuo de TDI con aproximadamente el 20 % en peso de residuo de destilación de TDI, que se concentra usando un evaporador a aproximadamente el 50 % en peso. De esta mezcla se obtiene con adición de betún más TDI con un contenido de azufre < 5 % en peso.

Ejemplo 3:

Una solución de fosgeno en ODB (orto-diclorobenceno), que se prepara disolviendo fosgeno a partir de cloro y monóxido de carbon en carbón activo con generación simultánea de vapor, se hace reaccionar con una solución de TDA en ODB y proporciona TDI bruto. Este TDI se purifica por destilación y se obtiene TDI puro y una mezcla compuesta por TDI con aproximadamente el 10 % en peso de residuo de destilación de TDI. Esta mezcla de residuos se concentra hasta el 50 % en peso de residuo de destilación de TDI y se añade en continuo a un secador-amasador con betún, obteniéndose TDI. El aire de escape al vacío del secador-amasador se lava con ODB y el líquido de lavado obtenido se usa de nuevo en la fosgenación. La corriente de HCl se purifica mediante una trampa de ultrafrío que opera a -35°C y, a continuación, a través de un absorbente cargado con carbón activo y se oxida con un contenido de azufre inferior a 1 ppm catalíticamente dando cloro, obteniéndose 50 kg/h de cloro. El disolvente usado tiene una cantidad de azufre de 4 ppm.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de isocianatos por fosgenación de las aminas correspondientes, en el que
- a) se hace reaccionar monóxido de carbono con cloro dando fosgeno y
- 5 b) las aminas se hacen reaccionar con fosgeno dando los isocianatos, obteniéndose una mezcla de isocianatos bruta y una corriente gaseosa que contiene cloruro de hidrógeno y
- c) la mezcla de isocianatos bruta se purifica por destilación, obteniéndose el isocianato y una mezcla que contiene isocianato y residuo no evaporable con un contenido del 10 al 70 % en peso de residuo de isocianato no evaporable con relación al peso de la mezcla y
- 10 d) la mezcla de isocianato y residuo no evaporable con un contenido del 10 al 70 % en peso obtenida en la etapa c) se alimenta a otra etapa de procesamiento, en la que se recupera isocianato por evaporación en un secador-amasador o en calderas de separación de residuos o la amina se recupera por hidrólisis del residuo y el isocianato recuperado o la amina recuperada se reconducen al menos parcialmente a la reacción de la etapa b) y
- e) a partir de la corriente de gas que contiene cloruro de hidrógeno obtenida en la etapa b) se prepara cloro mediante oxidación catalítica, siendo el contenido de azufre en forma elemental o combinada en la corriente de gas que contiene cloruro de hidrógeno que se usa en la oxidación catalítica, en total, inferior a 100 ppm, preferentemente inferior a 50 ppm, de modo particularmente preferente inferior a 5 ppm, de modo muy particularmente preferente inferior a 1 ppm, con relación al peso de la corriente de gas usada y
- 15 f) el cloro preparado en la etapa e) se reconduce al menos parcialmente a la preparación de fosgeno de la etapa a).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa d) la separación del isocianato del residuo se realiza en un secador-amasador o en calderas de recuperación de residuos, usándose betún con un contenido de azufre < 5 % con relación al peso total del betún.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que en la etapa d) la separación del isocianato del residuo se realiza en un secador-amasador o en calderas de recuperación de residuos, y la corriente gaseosa que contiene cloruro de hidrógeno que se somete a la oxidación de HCl en la etapa e) se purifica en una absorción de azufre.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la separación del isocianato del residuo se realiza en un secador-amasador o en calderas de recuperación de residuos en la etapa d), y la corriente gaseosa que contiene cloruro de hidrógeno que se somete a la oxidación de HCl en la etapa e) se purifica en un lecho protector de azufre.
5. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la separación del isocianato del residuo se realiza en un secador-amasador o en calderas de recuperación de residuos en la etapa d), y la corriente gaseosa que contiene isocianato obtenida a este respecto se purifica a continuación en una absorción de azufre.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la separación del isocianato del residuo se realiza en un secador-amasador o en calderas de recuperación de residuos en la etapa d), y la corriente gaseosa obtenida en dicha etapa que contiene isocianato se purifica a continuación en un lecho protector de azufre.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa a) se elimina el azufre del CO y/o del fosgeno mediante un adsorbente.
- 35 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se genera en la etapa a) un fosgeno que presenta un contenido de azufre en forma elemental o combinada inferior a 100 ppm.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción de las aminas con fosgeno se lleva a cabo en la etapa b) en fase gaseosa.

40

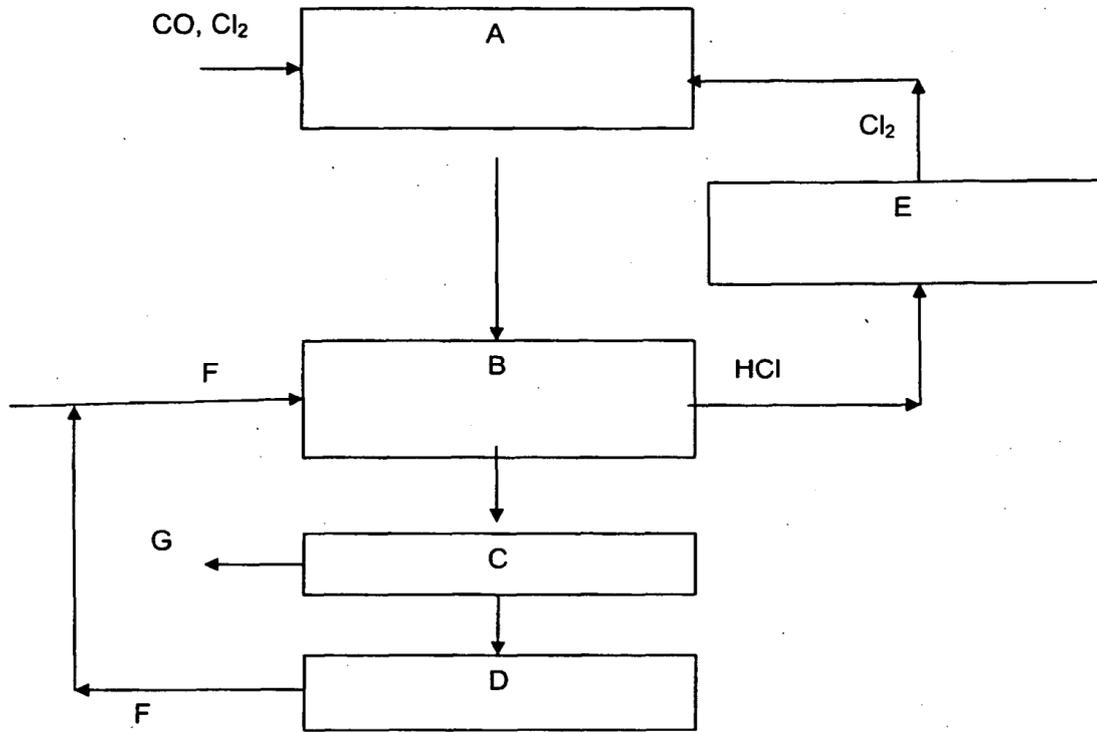


Figura 1