

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 464 287**

51 Int. Cl.:

C07C 209/78 (2006.01)

C07C 211/50 (2006.01)

C07C 263/10 (2006.01)

C07C 265/14 (2006.01)

C25B 15/08 (2006.01)

C25B 1/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2009 E 09002178 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2096102**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de metilen-difenil-diisocianatos**

30 Prioridad:

01.03.2008 DE 102008012037

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.06.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim , DE**

72 Inventor/es:

**POHL, FRITZ, DR.;
BULAN, ANDREAS;
WEBER, RAINER, DR.;
ADAMSON, RICHARD;
BÖHM, MATTHIAS y
SIX, CHRISTIAN, DR.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 464 287 T3

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

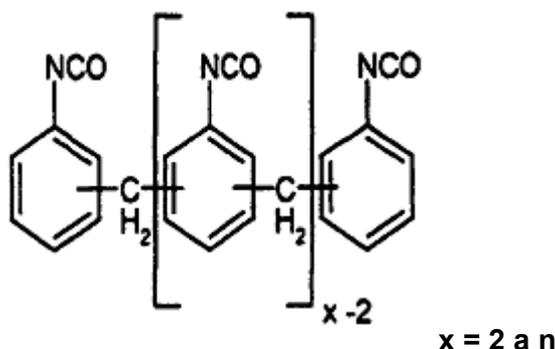
DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de metilen-difenil-diisocianatos

La invención parte de un procedimiento para la preparación de metilen-difenil-diisocianatos (MDI) mediante reacción de anilina con formaldehído en presencia de ácido clorhídrico para dar una mezcla de di- y poliaminas de la serie del difenilmetano y reacción de la mezcla obtenida de las di- y poliaminas de la serie del difenilmetano con fosgeno para dar una mezcla de di- y poliisocianatos de la serie del difenilmetano.

Los diisocianatos aromáticos son materias primas importantes y versátiles para la química de poliuretano. A este respecto, el toluilendiisocianato (TDI) y el MDI son los isocianatos técnicos más importantes.

El término general "MDI" se usa en el campo específico y en el sentido de esta invención como término genérico para metilen(difenildiisocianatos) y polimetilen-polifenilen-poliisocianatos, los poliisocianatos de la serie del difenilmetano. Por los poliisocianatos de la serie del difenilmetano se entiende en particular compuestos y mezclas de compuestos del siguiente tipo:



en los que n representa un número natural ≥ 2 .

El término metilen(difenildiisocianato) comprende los isómeros 2,2'-metilen(difenildiisocianato) (2,2'-MDI), 2,4'-metilen(difenildiisocianato) (2,4'-MDI) y 4,4'-metilen(difenildiisocianato) (4,4'-MDI). En resumen se designan estos isómeros como "MDI monomérico". El término polimetilen-polifenilen-poliisocianatos comprende el denominado "MDI polimérico" (PMDI), que contiene MDI monomérico y homólogos superiores del MDI monomérico.

En todos los procedimientos de preparación relevantes a escala industrial se obtiene MDI mediante fosgenación de las correspondientes poliaminas de la serie del difenilmetano. La síntesis de MDI se realiza a este respecto habitualmente en un procedimiento de dos etapas. En primer lugar se condensa anilina con formaldehído para dar una mezcla de metilen(difenildiaminas) y polimetilendipoliaminas oligoméricas e isoméricas, la denominada MDA bruta. Esta MDA bruta se hace reaccionar a continuación en una segunda etapa con fosgeno de manera en sí conocida para dar una mezcla de los correspondientes metilen(difenildiisocianatos) y polimetilen-polifenilen-poliisocianatos oligoméricos e isoméricos, el denominado MDI bruto. A este respecto, la composición de isómeros y oligómeros permanece no modificada. En la mayoría de los casos se separa entonces una parte de los compuestos de 2 núcleos en otra etapa de procedimiento, por ejemplo mediante destilación o cristalización, permaneciendo el MDI polimérico (PMDI) como residuo.

La preparación continua, discontinua o semicontinua de poliaminas de la serie del difenilmetano, a continuación denominadas también de forma abreviada MDA, se ha descrito en numerosas patentes y publicaciones (véase por ejemplo H.J. Twitchett, Chem. Soc. Rev. 3(2), 209 (1974), M.V. Moore en: Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 3ª Ed., Nueva York, 2, 338-348 (1978)). Habitualmente se realiza la preparación de MDA mediante reacción de anilina y formaldehído en presencia de catalizadores ácidos. Habitualmente se usa ácido clorhídrico como catalizador ácido, neutralizándose y por consiguiente consumiéndose el catalizador ácido de acuerdo con el estado de la técnica al final del procedimiento y antes de las etapas finales de procesamiento, por ejemplo de la separación destilativa de anilina en exceso, mediante adición de una base, normalmente disolución de hidróxido de sodio acuosa. Por regla general se realiza la adición del agente de neutralización de manera que la mezcla de neutralización obtenida puede separarse en una fase orgánica que contiene las poliaminas de la serie del difenilmetano y anilina en exceso y una fase acuosa que contiene además de cloruro de sodio aún restos de componentes orgánicos. La fase acuosa se desecha por regla general tras la separación de los componentes orgánicos como agua residual cargada de manera inorgánica.

Se sabe que puede variarse la composición de la MDA bruta preparada según el procedimiento descrito, por consiguiente del MDI bruto preparado a partir de ésta, en el contexto amplio mediante las condiciones de reacción usadas. Son especialmente importantes en este contexto la proporción en mol entre los componentes llevados a reacción anilina y formaldehído (a continuación denominada también de forma abreviada proporción A/F) como

también la cantidad de catalizador añadida, habitualmente indicada como grado de protonación (proporción en mol de catalizador añadido con respecto a anilina alimentada).

5 Mediante altas proporciones A/F es accesible una MDA bruta con una alta proporción en monómeros, fomentando los altos grados de protonación a este respecto la formación de la 4,4'-MDA especialmente significativa técnicamente como precursor para el correspondiente 4,4'-MDI. Las dos medidas conducen, sin embargo, a una alta producción de sal que por un lado implica una alta pérdida económica, por otro lado una posible carga al medioambiente.

10 No han faltado intentos para desarrollar procedimientos en los que se reduzca claramente o se eviten completamente el agua residual producida en la preparación de MDA y la carga de sal que ha de desecharse a través del agua residual.

15 El documento DE 2 238 920 A1 da a conocer un procedimiento para la preparación de poliaminas de la serie del difenilmetano mediante condensación de anilina con formaldehído en presencia de agua y catalizadores ácidos, en el que la mezcla de condensación acuosa que ha reaccionado se extrae con un disolvente hidrófobo, la fase de disolvente así obtenida se procesa para dar las poliaminas y la fase acuosa tras la adición de anilina y formaldehído se reconduce al circuito al inicio del procedimiento. De acuerdo con al enseñanza del documento DE 2 238 920 A1, el agua de condensación producida en la reacción de los productos de partida y el agua en exceso que llega con los materiales de partida al sistema pueden descargarse del sistema en un punto adecuado. En el procedimiento se produce agua residual que contiene esencialmente sólo el agua introducida con los productos de partida así como el agua que se produce en la reacción de la anilina con el formaldehído, suprimiéndose el uso de disolución de hidróxido de sodio. Es desventajoso en este procedimiento el uso de un disolvente orgánico adicional, cuyo uso en una extracción así como la separación mediante destilación son costosos mecánica y energéticamente. Adicionalmente pueden conducirse grandes volúmenes de fase acuosa en el circuito de procedimiento y pueden procesarse igualmente de manera destilativa.

25 La reducción de las fases acuosas que van a procesarse con realimentación simultánea del catalizador homogéneo usado es objeto del documento DE 2 426 116 A1. Según la enseñanza del documento DE 2 426 116 A1 es especialmente ventajoso realizar la reacción de anilina con formaldehído en varias etapas, a este respecto hacer reaccionar anilina y formaldehído en una primera etapa en ausencia de un catalizador para dar un denominado precondensado ("aminal"), separar tras finalizar la reacción el agua, entonces hacer reaccionar el precondensado en presencia de sales ácidas de la anilina o de sus productos de condensación con el formaldehído en presencia de disolventes polares, orgánicos, que permanecen indiferentes en las condiciones de reacción, y finalmente separar por lavado el catalizador usado con agua de la mezcla de reacción y reconducirlo a la etapa de reacción del precondensado. Son desventajosos también en este caso el uso de un disolvente orgánico adicional y el alto gasto mecánico y energético condicionado mediante esto para la extracción y destilación.

35 El documento DE 2 623 681 A1 da a conocer también la formación intermedia de un precondensado, adicionalmente al uso de un catalizador ácido heterogéneo a base de arcilla, zeolitas o tierras de diatomeas para la reacción de los precondensados para dar las poliaminas de la serie del difenilmetano, pudiéndose separar según la enseñanza del documento DE 2 623 681 A1 el catalizador tras finalizar la reacción mediante filtración o centrifugación de la mezcla de poliaminas y pudiéndose reconducir a la etapa de reacción del precondensado. Para la reacción de transposición debe secarse previamente el aminal sin embargo de manera costosa, siendo otro inconveniente del procedimiento la acumulación de productos de reacción en el catalizador, lo que tiene como consecuencia por regla general un tiempo de permanencia insuficiente del catalizador.

45 Es igualmente objeto de la enseñanza del documento EP 1 257 522 B1 realizar la conversión del precondensado de anilina y formaldehído en una MDA de dos núcleos con bajo contenido en polímero usando catalizadores ácidos sólidos y a este respecto aprovechar las ventajas de la catálisis con sólidos con tiempos de permanencia de catalizador suficientemente largos, requeridos para procedimientos industriales, sin obtener a este respecto cantidades residuales notables de bases de MDA poliméricas o productos intermedios no transpuestos completamente ("aminobencilanilinas") en el producto final. En el procedimiento dado a conocer en el documento EP 1 257 522 B1 son desventajosos sin embargo igualmente el secado costoso necesario del precondensado así como la acumulación de productos de reacción en los catalizadores usados, sus bajos tiempos de permanencia condicionados mediante esto.

55 También el documento US 7 105 700 B2 da a conocer el uso de catalizadores heterogéneos en la transposición de los aminales, de los productos de reacción primarios de la anilina con el formaldehído añadido, usándose como catalizadores zeolitas con superficie modificada. Según la enseñanza del documento US 7 105 700 B2 es necesario en primer lugar sin embargo igualmente un secado previo costoso de los aminales y se consigue el tiempo de permanencia necesario para una escala técnica de los catalizadores usados mediante el uso de un disolvente adicional que ha de separarse tras realizar la reacción de manera destilativa, lo que es igualmente desventajoso.

El documento WO 2005/007 613 A1 da a conocer las ventajas de una catálisis homogénea con recuperación simultánea del catalizador ácido usado en forma sólida. El documento WO 2005/007 613 A1 da a conocer un procedimiento para la preparación de poliaminas de la serie del difenilmetano mediante reacción de anilina con un

agente que proporciona grupos metileno, en el que el ácido usado como catalizador se separa tras finalizar la reacción de transposición por medio de adsorción, por ejemplo en un intercambiador de iones, de la mezcla de reacción y a continuación se recupera mediante regeneración del medio de adsorción. Es desventajoso en este procedimiento el alto gasto para la adsorción y desorción completa del catalizador usado. Para la separación completa del catalizador de la mezcla de reacción, el documento WO 2005/007 613 A1 da a conocer por tanto una neutralización posterior con agentes de neutralización básicos habituales para eliminar las últimas trazas del ácido, de modo que también este procedimiento conocido requiere un alto gasto técnico.

En resumen ha de mantenerse que en el procedimiento conocido por el estado de la técnica con minimización de las cargas de sal suministradas con el agua residual se incrementa el gasto para la preparación de MDA. En procedimientos con uso de catalizadores heterogéneos causan el tiempo de permanencia y la regeneración de los catalizadores por regla general grandes problemas, en procedimientos con uso de catalizadores homogéneos requieren los procedimientos de extracción el uso de sustancias y aparatos adicionales. Los procedimientos convencionales usando cantidades únicamente bajas de catalizadores homogéneos no proporcionan la composición de isómeros en la diversidad deseada, siendo necesarias entonces preparaciones posteriores costosas mecánica y energéticamente.

Es objetivo de la invención encontrar un procedimiento integrado para la preparación de MDI en el que el agua residual que se produce en la preparación del precursor MDA y la carga de sal que ha de desecharse a través de esta agua residual fuera del procedimiento integrado se reduzcan claramente o se eviten completamente, sin que aumente el gasto de la preparación de MDI, sin que se empeoren los rendimientos, las proporciones de isómeros y homólogos y su control y sin que se vea influida negativamente la calidad del MDI obtenido.

El objetivo pudo solucionarse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de metilen-difenil-diisocianatos que comprende al menos las etapas

A1) reacción de anilina con formaldehído en presencia de ácido clorhídrico para dar una mezcla de reacción que contiene di- y poliaminas de la serie del difenilmetano ("MDA"), eventualmente al menos parcialmente con separación del agua introducida con los productos de partida o que se produce en la reacción de la mezcla de reacción,

A2) neutralización de la mezcla de reacción formada de acuerdo con A1) usando disoluciones acuosas de hidróxido alcalino con obtención de una fase orgánica que contiene la mezcla de las di- y poliaminas de la serie del difenilmetano y de una disolución acuosa que contiene cloruro alcalino,

A3) separación de la fase orgánica obtenida en la etapa A2) de la fase acuosa y procesamiento de la fase orgánica con obtención de la mezcla de las di- y poliaminas de la serie del difenilmetano (MDA),

A4) ajuste de la disolución que contiene cloruro alcalino que queda de acuerdo con la etapa A3) a un valor de pH < 8, purificación de la disolución que contiene cloruro alcalino de modo que ésta se lleva a un valor de COT < 200 ppm, preferentemente < 50 ppm, de manera muy especialmente preferente < 20 ppm, combinándose la disolución que contiene cloruro alcalino eventualmente al menos parcialmente con las fases acuosas separadas en la etapa A1) de la mezcla de reacción y/o con las fases acuosas producidas en el procesamiento de la fase orgánica de acuerdo con la etapa A3),

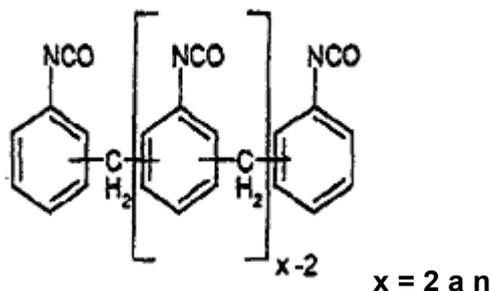
B) reacción de la mezcla obtenida en la etapa A3) de las di- y poliaminas de la serie del difenilmetano con fosgeno para dar una mezcla de los di y poliisocianatos de la serie del difenilmetano (MDI) y cloruro de hidrógeno,

caracterizado porque

C) la disolución que contiene cloruro alcalino purificada obtenida en la etapa A4) se alimenta al menos parcialmente a una oxidación electroquímica con formación de cloro, disolución de hidróxido alcalino y eventualmente hidrógeno y

D) al menos una parte del cloro producido de acuerdo con la etapa C) se usa para la preparación del fosgeno usado en la etapa B).

Los metilen-difenil-diisocianatos en el sentido de la invención son metilen(difenildiisocianatos) y los polimetilen-polifenil-poliisocianatos, los poliisocianatos de la serie del difenilmetano. Por los poliisocianatos de la serie del difenilmetano se entiende en particular compuestos y mezclas de compuestos del siguiente tipo:



en los que n representa un número natural ≥ 2 .

Otra variante preferente del nuevo procedimiento está **caracterizada porque** al menos una parte de la disolución de hidróxido alcalino preparada de acuerdo con la etapa C) se realimenta a la neutralización de acuerdo con la etapa A2).

La purificación de la disolución que contiene cloruro alcalino en la etapa A4) tras el ajuste de la disolución que contiene cloruro alcalino a un valor de pH inferior a 8 se realiza preferentemente mediante arrastre con vapor de agua y tratamiento posterior con carbón activo.

En el procedimiento de MDI integrado de acuerdo con la invención pueden usarse todos los procedimientos conocidos para la preparación de MDA usando catalizador de cloruro de hidrógeno como gas o en forma de ácido clorhídrico en la etapa A1) a A3), en las que se produce una disolución acuosa que contiene cloruro alcalino. Es esencial para el nuevo procedimiento de MDI únicamente que la disolución que contiene cloruro alcalino producida en la preparación de MDA se alimente al menos en parte tras el procesamiento en la etapa A4) a una electrolisis de cloruro alcalino y allí, eventualmente tras extracción del agua o tras un correspondiente suplemento con el correspondiente cloruro alcalino, se oxida electroquímicamente obteniendo cloro y el cloro producido se reconduce al menos parcialmente a la generación de fosgeno para la reacción de las poliaminas para dar los correspondientes poliisocianatos de la serie del difenilmetano.

En una realización especialmente preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la preparación de MDA de acuerdo con la etapa A1) a A3) según el procedimiento dado a conocer en el documento EP 1 813 598 A1, al que se hace referencia expresamente en el presente documento. El documento EP 1 813 598 A1 da a conocer un procedimiento en el que

1) se hace reaccionar anilina con formaldehído en presencia de un catalizador ácido para dar una mezcla de reacción que contiene di- y poliaminas de la serie del difenilmetano y

2) se neutraliza la mezcla de reacción que contiene di- y poliaminas y

3) se separa la mezcla de reacción neutralizada que contiene di- y poliaminas en una fase orgánica que contiene di- y poliaminas y una fase acuosa y

4) eventualmente se lava la fase orgánica con agua y

5) se separa de la fase orgánica la anilina en exceso por destilación y

6) se combinan parcial o completamente las aguas residuales y los condensados producidos en las etapas 1) - 5), combinándose respectivamente al menos parcialmente las aguas de procedimiento y los condensados obtenidos en las etapas 3) y 5), y obteniéndose una mezcla que contiene agua, di- y poliaminas, anilina y sales del catalizador usado en la etapa 1) y

7) se somete la mezcla obtenida en la etapa 6) a una separación de fases, obteniéndose una anilina que contiene di- y poliaminas y

8) se reconduce la anilina obtenida en la separación de fases que contiene di- y poliaminas a continuación al menos parcialmente a la reacción en la etapa 1).

En una forma muy especialmente preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se obtiene en la preparación de MDA de acuerdo con el documento EP 1 813 598 en la etapa 6) una mezcla que contiene agua así como del 0,001 % al 5 % en peso de MDA, del 0,5 % al 60 % en peso de anilina y del 1-25 % en peso de sales del catalizador ácido usado en la etapa 1), respectivamente con respecto al peso de la mezcla, entonces se extrae el agua de procedimiento así obtenida en una extracción, preferentemente de múltiples etapas, a una temperatura de 30 °C a 120 °C, preferentemente de 70 °C a 110 °C con anilina en la proporción en peso de anilina con respecto al agua de procedimiento de 0,05 a 1:1, preferentemente de 0,1 a 0,3:1, mediante adición de ácido clorhídrico se ajusta a un valor de pH inferior o igual a 8, finalmente del agua de procedimiento así extraída se separa anilina de manera destilativa y/o mediante separación con vapor de agua.

La forma especialmente preferente descrita del procedimiento de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que el flujo de agua residual que contiene cloruro alcalino producido se ha liberado ya en gran parte de sus componentes orgánicos, no siendo necesario para su uso en una electrolisis de cloruro alcalino ningún gasto de procesamiento o tan sólo un gasto de procesamiento bajo. Tal como se ha descrito anteriormente, para el procedimiento de MDI de acuerdo con la invención son adecuados sin embargo todos los procedimientos de MDA en los que se produce una disolución acuosa de cloruro alcalino.

Independientemente del procedimiento empleado para la preparación de MDA deberían liberarse las disoluciones salinas acuosas que se producen en la preparación de MDA antes de su uso en la electrolisis de cloruro alcalino de impurezas orgánicas aún contenidas, en particular anilina, MDA y sus precursores, formaldehído, metanol y trazas de fenol, pudiendo llegar al procedimiento metanol como impureza del formaldehído, fenol como impureza de la anilina. La purificación puede realizarse por ejemplo mediante extracción, mediante arrastre con vapor, mediante ozonolisis y purga del dióxido de carbono producido, adsorción en un medio de adsorción tal como carbón activo o mediante otros procedimientos o también mediante combinación de varios procedimientos.

En el nuevo procedimiento se lleva la disolución acuosa que contiene cloruro alcalino antes de la oxidación C) a un valor de COT < 200 ppm, preferentemente < 50 ppm, de manera muy especialmente preferente < 20 ppm.

La purificación de la disolución que contiene cloruro alcalino que se produce en los procedimientos de MDA usados puede realizarse a este respecto de manera separada o (por ejemplo tal como se ha descrito anteriormente) junto con otros flujos de agua. Preferentemente se agrupan los flujos de agua que se producen en la preparación de MDA y se purifican conjuntamente; antes de la purificación según la etapa A4) de la disolución resultante se ajusta el valor de pH de la disolución a un valor inferior a 8.

De acuerdo con un procedimiento preferente se realiza la reducción del valor de pH con ácido clorhídrico o cloruro de hidrógeno. El uso básicamente concebible, sin embargo indeseado en el procedimiento de acuerdo con la invención, del ácido sulfúrico más barato conduciría a que en la reducción de pH, al realizarse la neutralización en la preparación de MDA usando disolución de hidróxido de sodio, se produciría sulfato de sodio que se acumularía en la electrolisis posterior en el circuito del ánolito. Dado que por ejemplo las membranas de intercambio iónico de acuerdo con las indicaciones del fabricante deben funcionar sólo hasta una determinada concentración de sulfato de sodio en el ánolito, debería descartarse más ánolito que con el uso de ácido clorhídrico o cloruro de hidrógeno, cuyo producto de reacción en la reducción de pH es el deseado cloruro de sodio.

En otra realización preferente de la invención, la concentración de cloruro alcalino de la disolución acuosa que contiene cloruro alcalino, que se obtiene a partir de la etapa A4), asciende a del 2 % al 24 % en peso, preferentemente del 5 % al 15 % en peso. En particular se lleva la disolución acuosa que contiene cloruro alcalino a un contenido en cloruro alcalino > 5 % en peso, preferentemente > 10 % en peso, de manera muy especialmente preferente > 20 % en peso antes de su uso en una oxidación electroquímica mediante extracción de agua y/o mediante adición de cloruros alcalinos en forma sólida o en forma de disolución concentrada.

El procedimiento de la electrolisis de cloruro alcalino se describe a continuación en más detalle. La descripción posterior ha de considerarse a modo de ejemplo en relación a la electrolisis de cloruro de sodio, dado que en el procedimiento de MDI integrado de acuerdo con la invención puede usarse básicamente cualquier hidróxido alcalino en la neutralización de la mezcla de reacción de la preparación de MDA, siendo el uso de disolución de hidróxido de sodio o la producción de cloruro de sodio en las etapas previas del procedimiento de MDI integrado de acuerdo con la invención sin embargo la realización preferente del procedimiento.

Habitualmente se usan para la electrolisis de disoluciones que contienen cloruro de sodio procedimientos de electrolisis por membrana (véase para ello Peter Schmittinger, CHLORINE, Wiley-VCH Verlag, 2000, páginas 77-115). Según esto se usa una celda de electrolisis dividida en dos partes, que está constituida por una zona de ánodo con un ánodo y una zona de cátodo con un cátodo. Las zonas de ánodo y de cátodo se separan por una membrana de intercambio iónico.

En la zona de ánodo se introduce una disolución que contiene cloruro de sodio con una concentración de cloruro de sodio habitualmente superior a 300 g/l. En el ánodo se oxida el ión cloruro dando cloro, que se conduce con la disolución que contiene cloruro de sodio empobrecida (aproximadamente 200 g/l) fuera de la celda. Los iones sodio migran con influencia del campo eléctrico por la membrana de intercambio iónico hacia la zona de cátodo. En esta migración, cada mol de sodio arrastra agua en las membranas usadas habitualmente.

A la cámara de cátodo se alimenta habitualmente una disolución de hidróxido de sodio "diluida". En el cátodo se reduce de manera electroquímica agua con formación de hidrógeno e iones hidróxido. Mediante esta reacción se consume agua en el lado del cátodo de la celda, a este respecto se genera disolución de hidróxido de sodio "adicional" mediante los iones hidróxido que permanecen en la zona de cátodo y los iones sodio que llegan a través de la membrana de intercambio iónico a la zona de cátodo. Como alternativa puede usarse como cátodo también un electrodo de difusión de gas, en el que se hace reaccionar oxígeno con electrones para dar iones hidróxido y no se produce hidrógeno. Por consiguiente pueden usarse por ejemplo electrodos de difusión de gas de acuerdo con el documento DE 10 2005 023615 A1. El funcionamiento del electrodo de difusión de gas puede realizarse de acuerdo

con los documentos EP 1033 419 A1, US 6 117 286 B2 o WO 2001/057290 A1.

Se prefiere por tanto un procedimiento que está caracterizado porque la oxidación electroquímica de acuerdo con la etapa C) se realiza según una electrolisis de cloruro alcalino usando membranas de intercambio iónico y/o usando electrodos de difusión de gas como cátodo.

5 Habitualmente, el objetivo es conseguir concentraciones lo más altas posible de disolución de hidróxido de sodio, dado que la disolución de hidróxido de sodio habitual en el comercio se almacena y se transporta como disolución de hidróxido al 50 % en peso. Sin embargo, las membranas habituales en el comercio no son estables actualmente frente a una disolución de hidróxido con una concentración más alta que aproximadamente un 35 % en peso, de modo que debe concentrarse la disolución de hidróxido de sodio mediante evaporación térmica. Con el uso de membranas habituales en el comercio se descarta habitualmente un flujo parcial de la disolución de hidróxido de sodio "concentrada" generada y el flujo que queda se diluye con agua y se reconduce de nuevo en el lado de cátodo a la electrolisis de cloruro de sodio, manteniéndose a este respecto la concentración de disolución de hidróxido de sodio en la salida de la celda al 31-32 % en peso, esto a una concentración de entrada de la disolución de hidróxido de aproximadamente el 30 % y una densidad de corriente de 4 kA/m².

15 En la electrolisis de cloruro de sodio descrita se introduce agua en los ánodos a través de la disolución que contiene cloruro de sodio, sin embargo se descarga sólo agua a través de la membrana en los cátodos. Si se introduce más agua a través de la disolución que contiene cloruro de sodio que la que puede transportarse por la membrana hacia los cátodos, se empobrece el ánodo en cloruro de sodio y la electrolisis no puede funcionar de manera continua, ya que con concentraciones de cloruro de sodio muy bajas comenzaría la reacción secundaria de la formación de oxígeno. Para evitar esta reacción secundaria se conduce la electrolisis usando celdas de electrolisis por membrana habituales de modo que el ánodo descargado de la celda presente una concentración de aproximadamente 200 g/l de cloruro de sodio, elevándose la concentración del ánodo descargado entonces mediante alimentación de cloruro de sodio sólido o una disolución de cloruro de sodio altamente concentrada de nuevo hasta la intensidad requerida de aproximadamente 300 g/l y reconduciéndose a la zona de ánodo, pudiendo ser conveniente para evitar la acumulación de componentes no deseados descartar un flujo parcial del 1-5 % del flujo del ánodo empobrecido.

En el procedimiento de MDI integrado de acuerdo con la invención se consigue en una realización preferente un uso especialmente económico de las disoluciones que contienen cloruro de sodio producidas en la preparación de MDA en la electrolisis debido a que tras realizar la concentración de las disoluciones que contienen cloruro de sodio se eleva durante su electrolisis el transporte de agua a través de la membrana. Esto se realiza mediante la elección de membranas adecuadas, tal como se describe por ejemplo en el documento US 6 984 669 B2, usándose membranas de intercambio iónico que presentan un transporte de agua por mol de sodio de más de 3 mol de H₂O/mol de sodio, preferentemente > 4 mol de H₂O/mol de sodio, de manera especialmente preferente > 5 mol de H₂O/mol de sodio.

Se prefiere por consiguiente una realización del procedimiento **caracterizada porque** la electrolisis de cloruro alcalino se realiza según el procedimiento de electrolisis por membrana usando una membrana de intercambio iónico, siendo el cloruro alcalino de la disolución que contiene cloruro alcalino cloruro de sodio y presentando la membrana de intercambio iónico una capacidad de transporte de agua de > 3 mol de agua / mol de sodio, preferentemente > 4 mol de agua / mol de sodio, de manera especialmente preferente > 5 mol de agua / mol de sodio.

El efecto de un transporte de agua elevado consiste por un lado en que puede prescindirse de la adición de agua por lo demás habitual para el mantenimiento de la concentración de la disolución de hidróxido, por otro lado en que se consigue con igual concentración de salida una conversión mejorada del cloruro de sodio usado. Así, por ejemplo con el uso de una membrana con un transporte de agua de 6,0 mol de H₂O/mol con una concentración inicial de la disolución que contiene cloruro de sodio del 24 % en peso y una concentración de salida del 16,3 % en peso se consiguen una concentración de disolución de hidróxido del 30,4 % en peso y en un paso único una cuota de reciclado de NaCl del 66 %, con conducción circular una cuota de reciclado de casi el 100 %. Para ello es necesario que el NaCl se encuentre en una disolución acuosa con una concentración de 24 y la disolución de NaCl empobrecida que procede de la celda se reconduzca y antes de su nuevo uso se concentre con NaCl sólido hasta una concentración del 24 % en peso. Para la evitación de acumulaciones de impurezas se descarta aproximadamente el 1 % de la disolución de NaCl empobrecida que llega de la celda.

Otra posibilidad de influir en el transporte de agua consiste en modificar las condiciones de funcionamiento de la electrolisis de las disoluciones de NaCl en el sentido de que la concentración de NaCl se reduce y / o la concentración de disolución de hidróxido de sodio se reduce. Es igualmente concebible que con concentración de agua salina baja y concentración de disolución de hidróxido de sodio baja se realice un elevado transporte de agua. Otra posibilidad es elevar la densidad de corriente de la electrolisis para permitir con ello un transporte de agua más alto, pudiéndose realizar esto también con concentraciones modificadas de disolución de hidróxido de sodio y disolución de NaCl. Esto se realiza entonces preferentemente con el uso de ánodos que presentan una superficie interna más grande de modo que la densidad de corriente local sea claramente más baja.

En la forma preferente descrita del nuevo procedimiento de MDI con el uso de membranas de intercambio iónico que presentan una capacidad de transporte de agua > 4,0 mol de H₂O/ mol de sodio, la densidad de corriente calculada

en la superficie de membrana asciende en particular a de 2 kA/m^2 a 6 kA/m^2 . De manera especialmente preferente se usan ánodos con superficie más grande. Por ánodos con superficie más grande ha de entenderse aquéllos en los que la superficie física es claramente más alta que la superficie geométrica, es decir calculada según las dimensiones exteriores del electrodo. Los ánodos con superficie más grande son por ejemplo electrodos de espuma o estructurados a modo de fieltro. Mediante esto se ofrece de manera anódica una superficie de electrodo muy grande y la densidad de corriente local se reduce fuertemente. La superficie del ánodo se selecciona preferentemente de modo que la densidad de corriente local con respecto a la superficie física del electrodo sea inferior a 3 kA/m^2 . Cuanto mayor sea la superficie y cuanto más baja sea la densidad de corriente local, más baja puede seleccionarse la concentración de cloruro de sodio en el agua salina y más alta es la proporción de cloruro de sodio del agua salina, que puede reciclarse en un paso del agua salina como anólito.

La electrolisis de cloruro alcalino de acuerdo con la etapa C) debería hacerse funcionar de manera especialmente preferente de modo que la concentración de cloruro alcalino de la disolución de cloruro alcalino que llega de la celda ascienda a de 100 g/l a 280 g/l de cloruro de sodio y/o de modo que la concentración de la disolución de hidróxido alcalino que llega de la celda ascienda a del 13% al 33% en peso. Se prefieren muy especialmente concentraciones que permitan el funcionamiento de la celda con tensión más baja. Para ello debería ascender la concentración de la disolución de cloruro alcalino que llega de la celda preferentemente a entre 110 g/l a 220 g/l de cloruro alcalino y/o la concentración de la disolución de hidróxido alcalino, que llega de la celda, a del 20% al 30% en peso.

En el nuevo procedimiento de MDI integrado usando una electrolisis de cloruro de sodio se hace funcionar la electrolisis preferentemente a una temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente a de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ a $95 \text{ }^\circ\text{C}$ y a una presión absoluta de en particular 100 kPa a 140 kPa , preferentemente a una presión absoluta de 110 kPa a 120 kPa , seleccionándose las proporciones de presión entre la zona de ánodo y cátodo en particular de modo que la presión en la zona de cátodo sea más alta que la presión en la zona de ánodo. En una realización especialmente preferente asciende la presión diferencial entre la zona de cátodo y de ánodo a de 2 kPa a 15 kPa , de manera muy especialmente preferente de 3 kPa a 10 kPa .

Con concentración de cloruro alcalino más baja pueden usarse también revestimientos de ánodo especiales. En particular puede contener el revestimiento del ánodo además de óxido de rutenio también otros componentes de metal noble del grupo VIIIb y VIIIc del sistema periódico de los elementos. Por ejemplo, el revestimiento de ánodo puede dotarse de compuestos de paladio. Igualmente pueden usarse revestimientos a base de diamantes.

Si se usa la electrolisis de cloruro alcalino en el nuevo procedimiento de MDI únicamente para el procesamiento de las disoluciones que contienen cloruro alcalino producidas en la preparación de MDA, estas disoluciones han de concentrarse antes de su uso en la electrolisis mediante adición de cloruro alcalino o mediante extracción de agua, preferentemente hasta una concentración de cloruro alcalino de $> 10 \%$ en peso. Con la extracción de agua se realiza la concentración de las disoluciones que contienen cloruro de sodio producidas en la preparación de MDA preferentemente por medio de procedimientos con membrana, tal como por ejemplo mediante ósmosis inversa o procedimientos de destilación por membrana (véase MELIN; RAUTENBACH, Membranverfahren; SPRINGER, BERLIN, 2003, páginas 495-530). Mediante combinación del funcionamiento de acuerdo con la invención de las celdas de electrolisis y procedimientos de concentración pueden obtenerse de nuevo teóricamente hasta el 100% del cloruro de sodios del agua que contiene NaCl de la preparación de MDA.

El cloro generado en la electrolisis de cloruro alcalino se procesa de manera conocida (véase Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 6ª edición, volumen 8, páginas 254 - 265), entonces se alimenta al menos parcialmente a la síntesis de fosgeno del procedimiento de MDI integrado de acuerdo con la invención.

Para la fosgenación de la MDA generada según el nuevo procedimiento de MDI integrado se requiere más cloro del que se produce mediante la electrolisis del catalizador de HCl usado en la preparación de MDA, recuperado en forma de una disolución acuosa que contiene cloruro alcalino. Así, con una proporción A/F de 3 y un grado de protonación del 30% puede obtenerse aproximadamente el 25% del cloro necesario de la realimentación y oxidación electroquímica del catalizador neutralizado, con igual proporción A/F y un grado de protonación de 20% sólo aproximadamente un 17% . Por tanto, en el nuevo procedimiento debe proporcionarse más cloro para la síntesis de fosgeno.

Esta facilitación de cloro adicional puede realizarse según todos los procedimientos conocidos de la técnica, por ejemplo mediante alimentación de cloro adquirido externamente o mediante una preparación de cloro accionada en unión con la preparación de MDI a partir del cloruro de hidrógeno producido en la preparación de MDI mediante oxidación directa según el procedimiento de Deacon o tras transformación del cloruro de hidrógeno en un ácido clorhídrico y su electrolisis según el procedimiento de diafragma o con electrolisis con uso de un electrodo de difusión de gas como cátodo. Procedimientos adecuados se han descrito por ejemplo en el documento WO 2004/014845 A1 ("Integriertes Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten und katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff nach dem Deacon-Verfahren"), los documentos WO2000/073538 A1 y WO2002/018675 A2 ("Elektrochemische Oxidation einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff unter Verwendung einer Gasdiffusionselektrode als Kathode") y especialmente en el documento EP 1 743 882 A1 ("Integriertes Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten aus Phosgen und wenigstens einem Amin und elektrochemische Oxidation des dabei

anfallenden Chlorwasserstoffs zu Chlor, wobei das Chlor zur Herstellung des Phosgens rückgeführt wird”), sin embargo también son adecuados otros procedimientos de reciclado electroquímicos.

La facilitación del cloro necesario adicionalmente puede realizarse sin embargo también mediante una electrolisis de cloruro alcalino dimensionada de manera correspondiente, usándose el cloruro de hidrógeno producido en la síntesis de MDI, necesario no como catalizador en la preparación de MDA del nuevo procedimiento de MDI integrado sino como materia prima para un procedimiento EDC o preparándose según el estado de la técnica por medio de un procedimiento de reciclado electroquímico para dar cloro o pudiéndose alimentar, absorbido en agua, como ácido clorhídrico a un uso. Un resumen sobre procedimientos de reciclado electroquímicos adecuados se proporciona en el artículo “Chlorine Regeneration from Anhydrous Hydrogen Chloride” de Dennie Turin Mah, publicado en “12th International Forum Electrolysis in Chemical Chemistry - Clean and Efficient Processing Electrochemical Technology for Syntheses, Separation, Recycle and Environmental Improvement, October 11-15, 1998. Sheraton Sand Key, Clearwater Beach, FL”.

Preferentemente se realiza la facilitación del cloro necesario adicionalmente en una electrolisis de cloruro alcalino cuyo dimensionamiento permita el uso lo más completo posible de las disoluciones acuosas de cloruro alcalino producidas en la etapa A de la preparación de MDA del procedimiento de MDI integrado de acuerdo con la invención y a continuación liberadas en gran parte de sus impurezas orgánicas mediante extracción, barrido con vapor de agua y tratamiento con carbón activo para la preparación de las disoluciones de salmuera, cubriéndose en una realización muy especialmente preferente la necesidad de agua de dilución para la disolución de hidróxido de sodio producida en el lado del cátodo de la electrolisis de cloruro de sodio por un lado mediante el agua que llega con los iones sodio en el lado del cátodo y por otro lado aumentando la cantidad de agua del flujo de agua residual producido en la preparación de MDA del procedimiento de MDI integrado de acuerdo con la invención. Este uso completo se consigue especialmente con grado de protonación bajo ($< 30\%$) en la preparación de MDA del nuevo procedimiento de MDI integrado, prefiriéndose un grado de protonación $< 20\%$, de manera especialmente preferente $< 15\%$, de manera muy especialmente preferente $< 10\%$. La combinación del uso de membranas de intercambio iónico especiales, que en comparación con el estado de la técnica habitual permite altos transportes de agua por las membranas, y los grados de protonación bajos de acuerdo con la invención en la preparación de MDA conduce por consiguiente a una forma especialmente preferente del nuevo procedimiento de MDI integrado. Esta forma especialmente preferente está **caracterizada porque** (prescindiendo de cantidades de purga) se consigue un reciclado completo del catalizador ácido usado en la preparación de MDA, al mismo tiempo puede usarse el flujo de agua residual producida en la preparación de MDA como agua residual que contiene cloruro de sodio completamente en la electrolisis de NaCl y allí puede aprovecharse completamente como agua de dilución en la preparación de disolución de hidróxido de sodio, por consiguiente en el nuevo procedimiento de MDI integrado no debe desprenderse agua residual producida en la preparación de MDA para el procesamiento fuera del procedimiento de MDI integrado.

En otra realización preferente se realiza la facilitación del cloro necesario adicionalmente en una electrolisis de cloruro alcalino y una electrolisis de HCl, permitiendo el dimensionamiento de la electrolisis de cloruro alcalino el uso completo de las disoluciones acuosas de cloruro alcalino producidas en la etapa A de la preparación de MDA del procedimiento de MDI integrado de acuerdo con la invención y a continuación liberadas en gran parte de sus impurezas orgánicas mediante extracción, separación con vapor de agua y tratamiento en carbón activo para la preparación de las disoluciones de agua salina, facilitándose el cloro necesario además por medio de una electrolisis de HCl según el procedimiento de diafragma y/o usando un electrodo de difusión de gas como cátodo, y procesándose el cloro producido en la electrolisis de cloruro alcalino así como la electrolisis de HCl en un procesamiento conjunto para su uso en la generación de fosgeno del procedimiento de MDI integrado de acuerdo con la invención.

El cloro facilitado así en la medida necesaria se hace reaccionar con monóxido de carbono para dar fosgeno, pudiéndose usar los procedimientos conocidos según el estado de la técnica, tal como están representados por ejemplo en Ullmanns Enzyklopädie der industriellen Chemie, 3ª edición, volumen 13, páginas 494-500. Se prefiere la reacción habitual a escala técnica de monóxido de carbono y cloro en carbón activo como catalizador a temperaturas de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta como máximo $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, usándose de manera especialmente preferente reactores tubulares. La evacuación del calor de reacción de la reacción fuertemente exotérmica puede realizarse de distinta manera, por ejemplo mediante un medio de intercambio de calor líquido, tal como se describe por ejemplo en el documento WO03/072237 A1, o mediante enfriamiento por evaporación por medio de un circuito secundario con aprovechamiento simultáneo del calor de reacción para la generación de vapor, tal como se da conocer por ejemplo en el documento US 4 764 308 A.

La reacción de fosgeno con poliaminas de la serie del difenilmetano se realiza a escala industrial y se ha descrito múltiples veces (véase por ejemplo Kunststoffhandbuch, volumen 7 (Polyurethane), 3ª edición revisada, Carl Hanser Verlag, Múnich-Viena, pág. 76 y siguientes (1993)). Para el procedimiento de MDI integrado de acuerdo con la invención son adecuados para la reacción de las poliaminas de la serie del difenilmetano generadas en la etapa A) todos los procedimientos de fosgenación conocidos según el estado de la técnica en fase líquida, preferentemente se realiza la reacción de las poliaminas de la serie del difenilmetano generadas en la etapa A) del nuevo procedimiento según los procedimientos dados a conocer en los documentos WO 2004/056756 A1 y EP 1 873 142 A1, a los que se hace referencia de manera expresa en el presente documento. De manera especialmente

preferente se realiza la reacción de las poliaminas de la serie del difenilmetano generadas en la etapa A) según el procedimiento dado a conocer en el documento EP 1 873 142 A1.

5 El procedimiento dado a conocer en el documento EP 1 873 142 A1 incluye la reacción de las poliaminas de la serie del difenilmetano con fosgeno en al menos tres etapas, realizándose la primera etapa en un mezclador dinámico, la segunda etapa en al menos un reactor y la tercera etapa en al menos un aparato de transferencia de materia, y siendo la presión en la segunda etapa mayor o igual a la presión en el mezclador dinámico y siendo la presión en el al menos un aparato de transferencia de materia menor que la presión en el reactor de la segunda etapa.

10 Según la enseñanza del documento EP 1 873 142 A1 se realiza en la primera etapa de fosgenación del procedimiento dado a conocer esencialmente la reacción de los grupos amino primarios de las poliaminas usadas de la serie del difenilmetano para dar cloruros de carbamoilo y clorhidratos de amina, en la segunda etapa esencialmente la reacción de los clorhidratos de amina formados en la primera etapa para dar cloruros de carbamoilo y en la tercera etapa esencialmente la disociación de los cloruros de carbamoilo para dar grupos isocianato y cloruro de hidrógeno. En el procedimiento dado a conocer en el documento EP 1 873 142 A1 se realiza la reacción de la amina con el fosgeno en un disolvente inerte, preferentemente tolueno o clorobenceno, 15 diclorobenceno o mezclas de los mismos, y con un exceso de fosgeno.

20 De acuerdo con la enseñanza del documento EP 1 873 142 A1 se realiza la primera etapa de fosgenación en un mezclador dinámico, preferentemente en reactores con mezclador que están descritos por ejemplo en el documento EP 0 291 819 B1 en la columna 1 / línea 44 a la columna 2 / línea 49 en su función y en relación con las figuras 1 y 2 en la columna 4 / línea 34 a la columna 5 / línea 46 en su estructura detallada, de manera especialmente preferente en reactores de mezcla, tal como se describen en el documento EP 0 830 894 B1 en los párrafos 0005 a 0011 / 0012 a 0014 en su función y en relación con las figuras 1 a 4 en los párrafos 0016 a 0022 en su estructura detallada. Sin embargo son adecuados para el uso en la primera etapa de fosgenación básicamente todos los mezcladores dinámicos que garantizan un mezclado intensivo mediante partes mecánicamente móviles, por ejemplo dispositivos de mezclado por rotación y especialmente bombas centrífugas de múltiples etapas.

25 Con el uso en el nuevo procedimiento de MDI integrado asciende en particular la presión en el mezclador dinámico de la primera etapa de fosgenación preferentemente a de 300 kPa a 7000 kPa, de manera especialmente preferente de 300 kPa a 3500 kPa. La temperatura en la primera etapa asciende preferentemente a de 80 °C a 220 °C, de manera especialmente preferente de 90 °C a 180 °C, realizándose la reacción en la primera etapa preferentemente de manera adiabática.

30 De manera análoga al procedimiento dado a conocer en el documento EP 1 873 142 se realiza en el nuevo procedimiento de MDI integrado la segunda etapa de fosgenación en al menos un reactor, es decir un aparato con tiempo de permanencia adecuado para la realización de reacciones químicas, que se hace funcionar hidráulicamente unido con el mezclador dinámico de la primera etapa. La presión en la segunda etapa de fosgenación asciende preferentemente a de 300 kPa a 70 kPa, de manera especialmente preferente de 3 kPa a 37 35 kPa. La temperatura en la segunda etapa asciende preferentemente a de 80 °C a 220 °C, de manera especialmente preferente de 90 °C a 180 °C. Como tipos de reactor para la segunda etapa se tienen en consideración reactores tubulares, recipientes agitadores o también aparatos con tiempo de permanencia no de mezclado. El reactor puede estar dotado también de un circuito de recirculación por bomba, pudiendo contener éste a su vez un intercambiador de calor para el ajuste de la temperatura de reactor. Se prefiere especialmente el uso de reactores tubulares.

40 De acuerdo con la enseñanza del documento EP 1 873 142 A1 se realiza en la tercera etapa de fosgenación del procedimiento dado a conocer en el documento EP 1 873 142 A1 por un lado la reacción de los grupos carbamoilo para dar los grupos isocianato, por otro lado se separa la mezcla de reacción en una fase gaseosa y una fase líquida. La fase gaseosa contiene a este respecto esencialmente cloruro de hidrógeno y dependiendo de la presión y temperatura eventualmente de manera proporcional el fosgeno usado en exceso y vapores desprendidos de 45 disolvente. De manera análoga al procedimiento dado a conocer en el documento EP 1 873 142 A1 se acciona la tercera etapa de fosgenación en el nuevo procedimiento de MDI integrado preferentemente a una presión de 50 bis 2000 kPa, de manera especialmente preferente de 50 a 1600 kPa, despresurizándose detrás del reactor de la segunda etapa de fosgenación por medio de una valvulería u otro dispositivo adecuado para ello hasta la presión del aparato de transferencia de materia, ajustándose la temperatura de la tercera etapa de fosgenación a de 80 °C a 220 50 °C.

Como reactor para el aparato de transferencia de materia de la tercera etapa de fosgenación son adecuados para el nuevo procedimiento de MDI integrado además de intercambiadores de calor con salida de gases separada, tanques agitados, cascadas de tanques agitados, columnas de platos perforados u otros aparatos para la transferencia de materia, siendo especialmente adecuado una torre (de reacción) de acuerdo con el documento DE 37 36 988 C1 55 /columna 3, líneas 2-64. El aparato de transferencia de materia de la tercera etapa de puede usarse para separar el fosgeno en exceso de la mezcla de reacción. El aparato de transferencia de materia de la tercera etapa igualmente puede ser desventajosamente grande. En este caso puede realizarse el aparato de transferencia de materia de la tercera etapa también mediante dos o varios aparatos del mismo tipo o distintos, preferentemente una combinación de intercambiadores de calor con salida de gases separada y torre (de reacción) o torre/torres (de reacción) y 60 columnas (de reacción) que estén conectadas preferentemente en serie.

La mezcla de reacción descargada de la fosgenación se procesa a continuación según los procedimientos habituales para la separación de fosgeno eventualmente aún presente y para la separación del disolvente. Otras etapas de purificación pueden incorporarse.

- 5 De los vapores desprendidos generados en la fosgenación así como los vapores desprendidos generados en la desfosgenación conectada posteriormente se separan entonces de manera en sí conocida fosgeno, cloruro de hidrógeno y disolvente y eventualmente se reconducen a puntos adecuados del procedimiento. Preferentemente se combinan los vapores desprendidos para su procesamiento y sólo entonces se separan en sus componentes, usándose preferentemente el procedimiento dado a conocer en el documento DE 102 60 084 A1, solicitud citada a la que se hace referencia de manera expresa.
- 10 Tal como se ha descrito anteriormente puede transformarse el cloruro de hidrógeno producido en el nuevo procedimiento de MDI integrado, eventualmente tras una purificación posterior realizada adicionalmente, en una preparación de cloro según el procedimiento Deacon o tras su transformación en un ácido clorhídrico mediante su electrolisis, siendo posible su uso igualmente en un procedimiento EDC o su suministro en forma de un ácido clorhídrico.
- 15 En una realización preferente del nuevo procedimiento de MDI integrado se usa un flujo parcial del cloruro de hidrógeno generado en la fosgenación, preferentemente en forma de un ácido clorhídrico al 25-30 % en peso, como catalizador en la preparación de MDA del procedimiento integrado, y se purifica posteriormente el cloruro de hidrógeno que queda y tal como se ha expuesto anteriormente se alimenta a un procedimiento de reciclado electroquímico para la preparación de cloro. La purificación posterior del cloruro de hidrógeno se realiza a este respecto preferentemente según uno de los procedimientos dados a conocer en el documento WO 2003/089 370 A1 y WO 2006/089 877 A1, usándose en una forma especialmente preferente ambos procedimientos en disposición en serie.

25 Las formas de realización mencionadas a modo de ejemplo en los capítulos anteriores de las etapas del procedimiento de MDI integrado de acuerdo con la invención pueden realizarse en particular de otra manera conocida básicamente por el experto, sin que la novedad de acuerdo con la invención se vea afectada por ello.

Los siguientes ejemplos ilustrarán el procedimiento de MDI integrado de acuerdo con la invención sin embargo sin limitarla.

Ejemplos

Ejemplo 1

- 30 Se calientan 12,22 t/h de una mezcla que contiene proporcionalmente aguas residuales y condensados de las etapas de una preparación de MDA que presenta las siguientes etapas, que concretamente
- a) se hacen reaccionar anilina y formaldehído en una proporción A/F de 3 en presencia de ácido clorhídrico al 30 % en peso como catalizador con un grado de protonación del 10%,
 - b) se neutraliza la mezcla de reacción con disolución de hidróxido de sodio,
 - 35 c) se separa la fase orgánica,
 - d) se lava la fase orgánica con agua caliente y
 - e) se separa de la fase orgánica la anilina en exceso por destilación, se alimentan los condensados sin procesamiento posterior al agua residual recogida (todas las aguas residuales de las etapas a)-d)),
- 40 con un contenido del 0,24 % en peso de MDA, el 33,8 % en peso de anilina y el 4,9 % en peso de cloruro de sodio por medio de un intercambiador de calor hasta temperaturas > 80 °C y para su procesamiento se alimentan a una etapa de separación (etapa g)) y a continuación a una etapa de extracción de dos etapas, accionada en contracorriente con anilina libre de MDA como agente de extracción. A este respecto
- la anilina libre de MDA alimentada con 1,5 t/h se calienta antes de su alimentación en la etapa de extracción hasta una temperatura > 50 °C,
 - 45 - la anilina usada fresca como la anilina que abandona la primera y la segunda etapa de la etapa de extracción se mezcla de manera intensiva con un aporte de energía de 0,1 kW/m³ de agua residual con el agua residual conducida en contracorriente o la mezcla usada, entonces se separa de nuevo en decantadores conectados detrás de los mezcladores con un tiempo de permanencia promedio de 20 minutos con mantenimiento de una temperatura de > 80 °C.
- 50 Tras la extracción el agua residual contiene < 1 ppm de MDA, está igualmente libre de amina y aminobencilaminas. Su contenido en anilina del 3,1 % en peso corresponde al equilibrio de disolución.

Para el procesamiento posterior se ajusta el agua residual extraída con ácido clorhídrico al 30 % en peso a un valor de pH de 7,2, entonces se alimenta a una separación de anilina por destilación, allí a 45 kPa y 80 °C se libera de anilina adherente y compuestos de bajo punto de ebullición contenidos, alimentándose los condensados producidos en la separación de anilina por destilación a otra separación de compuestos de bajo punto de ebullición, así procesados se reconducen, como agua de dilución en la etapa b) y/o como agua de lavado en la etapa d) de la preparación de MDA.

El agua residual que abandona la separación de anilina por destilación con 5,6 t/h con un contenido en NaCl del 12,2 % en peso se calienta por medio de un intercambiador de calor hasta 40 °C, se conduce a través de un lecho de control de carbón activo, entonces la preparación de salmuera se alimenta a una electrolisis de NaCl, presentando la disolución alimentada a la preparación de salmuera un valor de COT de 19 ppm.

La electrolisis se realiza en 302 celdas con una superficie de ánodo en cada caso de 2,71 m², ascendiendo la densidad de corriente a 4 kA/m², la tensión de la celda a 2,0 V, la temperatura en la salida del lado del cátodo a 88 °C, la temperatura en la salida del lado del ánodo a 89 °C. Las celdas de electrolisis están dotadas de revestimiento de ánodo convencional de F. Denora, Alemania, como membranas de intercambio iónico se usan membranas del tipo N2010 de la empresa DuPont y por las cámaras de ánodo de las celdas se recirculan por bombeo 200 kg/h, por las cámaras de cátodo 75 kg/h por celda. Como cátodo se usa un electrodo de difusión de gas de acuerdo con el documento DE 10 2005 023615 A1.

La concentración de la disolución de NaCl alimentada a las cámaras de ánodo asciende al 22 % en peso de NaCl. De las cámaras de ánodo se extrae una disolución al 15,1 %. De este flujo se desechan 0,406 t/h. A la disolución de NaCl extraída de las cámaras de ánodo se añaden 5,6 t/h de agua residual de MDA con un contenido en NaCl del 12,2 %, 6,51 t/h de cloruro de sodio sólido así como 8,07 t/h de más agua. El transporte de agua a través de las membranas usadas asciende a 5,3 mol de agua por mol de sodio.

La concentración de la disolución de hidróxido de sodio alimentada en los lados de cátodo asciende al 30 % en peso, la de la disolución de hidróxido de sodio extraída de los lados de cátodo asciende al 32,0 % en peso. Se extraen 15,26 t/h de la disolución de hidróxido al 32,0 % en peso del flujo de salida del lado de cátodo, el resto se suplementa con 1,43 t/h de agua y se alimenta de nuevo a los lados de cátodo de las celdas de electrolisis. Se reconducen 1,458 t/h de NaOH al 32 % en peso en la preparación de MDA, la cantidad que queda de disolución de hidróxido de sodio se pone a disposición para su uso en otros procedimientos.

Debido a la alta capacidad de transporte de agua de las membranas usadas se requiere sólo una muy baja dilución adicional de la disolución de hidróxido de sodio generada, se consigue la dilución sobre todo a través del transporte de agua de las membranas, se introducen 11,65 t/h de agua a través de las membranas en los lados de cátodo, se aprovecha todo el agua del agua residual de MDA en la electrolisis para la dilución de la disolución de hidróxido de sodio generada en la electrolisis.

Se hacen reaccionar 4,32 t/h de cloro con CO en carbón activo con un exceso de CO del 7 % en mol para dar fosgeno y se transfieren a una disolución al 45 % en peso de fosgeno en monoclorobenceno.

Se mezclan 20 t/h de una disolución al 30 % en peso de una MDA preparada de acuerdo con las etapas a) - e) de una masa molar promedio de 224 g/mol en monoclorobenceno con una temperatura de 80 °C y 26,7 t/h de una disolución al 45 % en peso de fosgeno en monoclorobenceno con una temperatura de -5 °C en un reactor mezclador de acuerdo con el documento EP-A-0 830 894 continuamente con un aporte de potencia de 52 kW y se llevan a reacción. La presión en el reactor mezclador asciende a 1350 kPa.

Tras un tiempo de permanencia promedio de 2,1 s en el reactor mezclador se transporta la mezcla de reacción por medio del rotor del reactor mezclador a un reactor tubular posterior, que funciona a 1400 kPa, que puede calentarse a través de una camisa de calefacción, en éste se mantiene con un tiempo de permanencia de 120 s a > 120 °C, entonces se despresuriza la mezcla de reacción a través de una válvula reguladora en una torre de reacción que funciona a una presión de cabeza de 170 kPa, que puede calentarse, compartimentada por medio de platos perforados, como aparato de separación de fases.

La mezcla de reacción se alimenta en el fondo de la torre de reacción y en su trayecto por el aparato se calienta de manera uniforme por medio de calentamientos por segmentos, de modo que la fase gaseosa evacuada por separado como también la fase líquida abandonan el aparato con una temperatura de 115 °C.

La fase gaseosa extraída (18,65 t/h) contiene una mezcla de fosgeno (5,64 t/h, 30,2 % en peso), cloruro de hidrógeno (4,37 t/h, 21,6 % en peso), monoclorobenceno (8,97 t/h, 48,10 % en peso) así como cantidades bajas de distintos compuestos de bajo punto de ebullición (tetracloruro de carbono, cloroformo, nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono) y se alimenta a una separación de cloruro de hidrógeno/fosgeno según la técnica conocida. Se suspenden 0,426 t/h del cloruro de hidrógeno separado y purificado en 0,99 t/h de agua y en forma del ácido clorhídrico así preparado al 30 % en peso se alimenta a la preparación de MDA como catalizador.

La fase líquida que se sale de la torre (28,05 t/h) contiene MDI (7,55 t/h, 26,9 % en peso), monoclorobenceno, fosgeno y cantidades bajas de cloruro de hidrógeno disuelto, se libera la fase líquida de manera correspondiente al

estado de la técnica del cloruro de hidrógeno, fosgeno y monoclorobenceno y se trata posteriormente de manera térmica. La mezcla así preparada de di- y poliisocianatos de la serie del difenilmetano está caracterizada por las siguientes propiedades de producto:

- viscosidad / 25 °C: 49 mPa*s
- 5 - contenido en NCO 31,7 %
- color E 430 ¹⁾ 0,134
- color E 520 ¹⁾ 0,026

10 ¹⁾ del isocianato obtenido se disolvió 1,0 g en clorobenceno y se diluyó con clorobenceno hasta 50 ml. La extinción de la disolución así obtenida se determinó con un fotómetro / Dr. Lange LICO 300 a las dos longitudes de onda 430 nm y 520 nm.

Ejemplo 2:

Se calientan 8,3 t/h de una mezcla, que contiene proporcionalmente agua residual y condensados de las etapas de una preparación de MDA, en la que

15 f) se hacen reaccionar anilina y formalina en una proporción A/F de 2,1 en presencia de ácido clorhídrico al 30 % en peso como catalizador con un grado de protonación del 15%,

g) se neutraliza la mezcla de reacción con disolución de hidróxido de sodio,

h) se separa la fase orgánica,

i) se lava la fase orgánica con agua caliente y

20 j) se separa de la fase orgánica la anilina en exceso por destilación, se alimentan los condensados sin procesamiento posterior al agua residual recogida (todas las aguas residuales de las etapas f) - i)),

con un contenido del 0,14 % en peso de MDA, el 16,2 % en peso de anilina y el 6,5 % en peso de cloruro de sodio por medio de un intercambiador de calor hasta temperaturas > 80 °C y para su procesamiento se alimentan a una etapa de separación (etapa h)) y a continuación a una etapa de extracción de dos etapas, accionada en contracorriente con anilina libre de MDA como agente de extracción. A este respecto

25 - la anilina libre de MDA alimentada con 1,0 t/h se calienta antes de su alimentación a la etapa de extracción a temperaturas > 75 °C,

30 - la anilina usada fresca como la anilina que abandona la primera y la segunda etapa de la etapa de extracción se mezcla de manera intensiva con un aporte de energía de > 0,1 kW/m³ de agua residual con el agua residual conducida en contracorriente o la mezcla usada, entonces se separa de nuevo en decantadores conectados detrás de los mezcladores con un tiempo de permanencia promedio de 20 minutos con mantenimiento de una temperatura de > 80 °C.

Tras la extracción el agua residual contiene < 11,5 ppm de MDA, igualmente está en gran parte libre de aminaes y aminobencilaminas. Su contenido en anilina del 3,1 % en peso corresponde al equilibrio de disolución.

35 Para el procesamiento posterior se ajusta el agua residual extraída con ácido clorhídrico al 30 % en peso a un valor de pH de 7,2, entonces se alimenta a una separación de anilina por destilación, allí a 45 kPa y 80 °C se libera de anilina adherente y compuestos de bajo punto de ebullición contenidos, alimentándose los condensados producidos en la separación de anilina por destilación a otra separación de compuestos de bajo punto de ebullición, así procesados se reconducen como agua de dilución en la etapa g) y/o como agua de lavado en la etapa i) de la preparación de MDA.

40 El agua residual que abandona la separación de anilina destilativa con 4,98 t/h con un contenido en NaCl del 12,56 % en peso se calienta por medio de un intercambiador de calor hasta 40 °C, se conduce a través de un lecho de control de carbón activo, entonces la preparación de salmuera se alimenta a una electrolisis de NaCl, presentando la disolución alimentada en la preparación de salmuera un valor de COT de 24 ppm.

45 La electrolisis se realiza en 115 celdas con una superficie de ánodo en cada caso de 2,71 m², ascendiendo la tensión de la celda a 2,0 V, la temperatura en la salida del lado del cátodo a 88 °C, la temperatura en la salida del lado del ánodo a 89 °C. Las celdas de electrolisis están dotadas de revestimiento de ánodo convencional de F. Denora, Alemania, como membranas de intercambio iónico se usan membranas del tipo N2010 de la empresa DuPont y por las cámaras de ánodo de las celdas se recirculan por bombeo 200 kg/h, por las cámaras de cátodo 75 kg/h por celda. Como cátodo se usa un electrodo de difusión de gas de acuerdo con el documento DE 10 2005
50 023615 A1.

- 5 La concentración de la disolución de NaCl alimentada a las cámaras de ánodo asciende al 22 % en peso de NaCl. De las cámaras de ánodo se extrae una disolución al 15,1 %, se la que se extraen 0,155 t/h como purga, a continuación a la disolución de NaCl extraída de las cámaras de ánodo se añaden 4,98 t/h de agua residual de MDA con un contenido en NaCl del 12,56 %, 2,115 t/h de cloruro de sodio sólido así como 0,51 t/h de más agua. El transporte de agua a través de las membranas usadas asciende a 5,2 mol de agua por mol de sodio.
- 10 La concentración de la disolución de hidróxido de sodio alimentada en los lados de cátodo asciende al 30 % en peso, la de la disolución de hidróxido de sodio extraída de los lados de cátodo asciende al 32,0 % en peso. Se extraen 5,775 t/h de la disolución de hidróxido al 32,0 % en peso del flujo de salida del lado de cátodo, el resto se suplementa con 0,594 t/h de agua y se alimenta de nuevo a los lados de cátodo de las celdas de electrolisis. Debido a la alta capacidad de transporte de agua de las membranas usadas se requiere sólo una muy baja dilución adicional de la disolución de hidróxido de sodio generada, se consigue la dilución sobre todo a través del transporte de agua de las membranas, se introducen 4,355 t/h de agua a través de las membranas en los lados de cátodo, por consiguiente se usa toda el agua residual que llega con el agua residual de MDA en la electrolisis para la dilución de la disolución de hidróxido de sodio generada en la electrolisis.
- 15 Se mezclan 1,649 t/h del cloro generado en la electrolisis de NaCl con 1,963 t/h del cloro generado en una electrolisis de HCl convencional según el estado de la técnica y se hacen reaccionar junto con CO en carbón activo con un exceso de CO del 7 % en mol para dar fosgeno y se transfieren a una disolución al 45 % en peso de fosgeno en monoclorobenceno.
- 20 Se mezclan 16,67 t/h de una disolución al 30 % en peso de una MDA preparada de acuerdo con las etapas f) - j) de una masa molar promedio de 232 g/mol en monoclorobenceno con una temperatura de 80 °C y 22,22 t/h de una disolución al 45 % en peso de fosgeno en monoclorobenceno con una temperatura de -5 °C en un reactor mezclador de acuerdo con el documento EP-A-0830 894 de manera continua con un aporte de potencia de 58 kW y se llevan a reacción. La presión en el reactor mezclador asciende a 1380 kPa.
- 25 Tras un tiempo de permanencia promedio de 2,5 s en el reactor mezclador se transporta la mezcla de reacción por medio del rotor del reactor mezclador a un reactor tubular posterior, que funciona a 1420 kPa, que puede calentarse a través de una camisa de calefacción, en éste se mantiene con un tiempo de permanencia de 120 s a > 120 °C, entonces se despresuriza la mezcla de reacción a través de una válvula reguladora en una torre de reacción que funciona a una presión de cabeza de 170 kPa, que puede calentarse, compartimentada por medio de platos perforados, como aparato de separación de fases.
- 30 La mezcla de reacción se alimenta en el fondo de la torre de reacción y en su trayecto por el aparato se calienta de manera uniforme por medio de calentamientos por segmentos, de modo que la fase gaseosa evacuada por separado como también la fase líquida abandonan el aparato con una temperatura de 114 °C.
- 35 La fase gaseosa extraída (15,70 t/h) contiene una mezcla de fosgeno (4,68 t/h, 29,82 % en peso), cloruro de hidrógeno (3,60 t/h, 22,91 % en peso), monoclorobenceno (7,42 t/h, 47,27 % en peso) así como cantidades bajas de distintos compuestos de bajo punto de ebullición (tetracloruro de carbono, cloroformo, nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono) y se alimenta a una separación de cloruro de hidrógeno/fosgeno según la técnica conocida. Se suspenden 0,39 t/h del cloruro de hidrógeno separado y purificado en 0,91 t/h de agua y en forma del ácido clorhídrico así preparado al 30 % en peso se alimenta a la preparación de MDA como catalizador.
- 40 La fase líquida que rebosa de la torre (23,19 t/h) contiene MDI (6,25 t/h, 26,95 % en peso), monoclorobenceno, fosgeno y cantidades bajas de cloruro de hidrógeno disuelto, se libera la fase líquida de manera correspondiente al estado de la técnica del cloruro de hidrógeno, fosgeno y monoclorobenceno y se trata posteriormente de manera térmica. La mezcla así preparada de di- y poliisocianatos de la serie del difenilmetano está caracterizada por las siguientes propiedades de producto:

| | |
|---------------------------|-----------|
| viscosidad / 25 °C: | 132 mPa*s |
| contenido en NCO: | 31,2 % |
| color E 430 ¹⁾ | 0,182 |
| color E 520 ¹⁾ | 0,035 |

¹⁾ del isocianato obtenido se disolvió 1,0 g en clorobenceno y se diluyó con clorobenceno hasta 50 ml. La extinción de la disolución así obtenida se determinó con un fotómetro / Dr. Lange LICO 300 a las dos longitudes de onda 430 nm y 520 nm

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de metilen-difenil-diisocianatos, que comprende al menos las etapas

5 A1) reacción de anilina con formaldehído en presencia de ácido clorhídrico para dar una mezcla de reacción que contiene di- y poliaminas de la serie del difenilmetano ("MDA"), eventualmente al menos parcialmente con separación del agua introducida con los productos de partida o producida en la reacción de la mezcla de reacción,

A2) neutralización de la mezcla de reacción formada de acuerdo con la etapa A1) con disolución acuosa de hidróxido alcalino, obteniéndose una disolución acuosa que contiene cloruro alcalino y una fase orgánica que

10 A3) separación de la fase orgánica de la etapa A2) de la fase acuosa y procesamiento de la fase orgánica para la obtención de la mezcla de las di- y poliaminas de la serie del difenilmetano,

15 A4) ajuste de la disolución que contiene cloruro alcalino que queda de acuerdo con la etapa A3) a un valor de pH < 8, purificación de la disolución que contiene cloruro alcalino de modo que ésta se lleve a un valor de COT < 200 ppm, preferentemente < 50 ppm, de manera muy especialmente preferente < 20 ppm, combinándose la disolución que contiene cloruro alcalino eventualmente al menos parcialmente con las fases acuosas eliminadas en la etapa A1) de la mezcla de reacción y/o con las fases acuosas que se producen en el procesamiento de la fase orgánica de acuerdo con la etapa A3),

B) reacción de la mezcla obtenida en la etapa A3) de las di- y poliaminas de la serie del difenilmetano con fosgeno para dar una mezcla de di- y poliisocianatos de la serie del difenilmetano (MDI) y cloruro de hidrógeno,

20 **caracterizado porque**

C) la disolución que contiene cloruro alcalino purificada obtenida en la etapa A4) se alimenta al menos parcialmente a una oxidación electroquímica con formación de cloro, disolución de hidróxido alcalino y eventualmente hidrógeno, y

25 D) al menos una parte del cloro producido de acuerdo con la etapa C) se usa para la preparación del fosgeno usado en la etapa B).

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** al menos una parte de la disolución de hidróxido alcalino preparada de acuerdo con la etapa C) se reconduce a la neutralización de acuerdo con la etapa A).

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** al menos una parte del cloruro de hidrógeno que se produce en la etapa B) se convierte en ácido clorhídrico y este ácido clorhídrico se usa al menos parcialmente en la reacción A1) de la anilina con formaldehído como catalizador.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la concentración de cloruro alcalino de la disolución acuosa que contiene cloruro alcalino, que se obtiene de la etapa A4), asciende a del 2 % al 24 % en peso, preferentemente del 5 % al 15 % en peso.

35 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la disolución acuosa que contiene cloruro alcalino se lleva a un contenido en cloruro alcalino > 5 % en peso, preferentemente > 10 % en peso, de manera muy especialmente preferente > 20 % en peso, antes de su uso en una oxidación electroquímica, mediante extracción de agua y/o mediante adición de cloruros alcalinos en forma sólida o en forma de disolución concentrada.

40 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la reacción de anilina/formaldehído se realiza con un grado de protonación de < 30 %, preferentemente < 20 %, de manera especialmente preferente < 15 % y de manera muy especialmente preferente < 10 %.

45 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la oxidación electroquímica de acuerdo con la etapa C) se realiza según una electrolisis de cloruro alcalino usando membranas de intercambio iónico y/o usando electrodos de difusión de gas como cátodo.

50 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la electrolisis de cloruro alcalino se realiza según el procedimiento de electrolisis por membrana usando una membrana de intercambio iónico, siendo el cloruro alcalino de la disolución que contiene cloruro alcalino cloruro de sodio y la membrana de intercambio iónico presenta una capacidad de transporte de agua de > 3 mol de agua / mol de sodio, preferentemente > 4 mol de agua / mol de sodio, de manera especialmente preferente > 5 mol de agua/ mol de sodio.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, **caracterizado porque** las disoluciones de cloruro alcalino alimentadas a la electrolisis de cloruro alcalino están ajustadas antes de la electrolisis a un valor de pH < 7, preferentemente pH < 6.

55 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado porque** la concentración de cloruro alcalino de la disolución que contiene cloruro alcalino que llega de la celda de electrolisis asciende a de 100

g/l a 280 g/l, preferentemente de 110 g/l a 220 g/l.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 10, **caracterizado porque** la concentración de la disolución de hidróxido alcalino obtenida de la electrolisis asciende a del 13 % al 33 % en peso, preferentemente del 20 % al 30 % en peso.