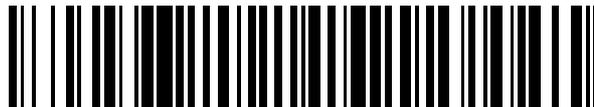


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 156**

51 Int. Cl.:

C07C 263/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2012** **E 12194859 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016** **EP 2599770**

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

30 Prioridad:

02.12.2011 DE 102011087654

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

17.02.2017

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**KINTRUP, JÜRGEN;
LEHNER, PETER;
JAKOBS, ERIC;
SOPPE, ALFRED y
WERNER, KNUD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 602 156 T3

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

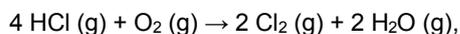
DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de isocianatos

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de isocianatos en una combinación de instalaciones que comprende una instalación de producción de isocianatos, una instalación de producción de cloro y una instalación de producción de fosgeno, en el que se condensa el dióxido de carbono formado como producto secundario de parcial a completamente con el cloro gaseoso formado en la instalación de producción de cloro, llega al proceso de preparación de fosgeno y debido a ello tras la preparación de fosgeno se descarga la parte predominante del dióxido de carbono formado en forma gaseosa de la combinación de instalaciones.

10 En la preparación de isocianatos mediante fosgenación de las correspondientes aminas primarias se produce gas de cloruro de hidrógeno como producto secundario. El gas de cloruro de hidrógeno está impurificado habitualmente con sustancias gaseosas procedentes de la síntesis de fosgeno u otras etapas de procedimiento, tal como por ejemplo óxidos de carbono (CO y CO₂) y fosgeno. Éste puede usarse de nuevo para la preparación de isocianatos, produciéndose a partir del mismo cloro, que se requiere para la síntesis de fosgeno.

15 La preparación de cloro a partir de cloruro de hidrógeno se conoce suficientemente en el estado de la técnica. Existen distintos procedimientos electrolíticos para la preparación de cloro, que parten de ácido clorhídrico (HCl (ac)) o cloruros de metal alcalino. Además, la oxidación catalítica directa de cloruro de hidrógeno gaseoso (HCl (g)),



a continuación denominada de manera abreviada procedimiento Deacon, adquiere cada vez más importancia.

20 Al flujo de gas de productos de partida de una instalación Deacon se le plantea determinados requerimientos de pureza. Así se sabe por el documento DE 10 2006 024 549 A1 que el contenido en CO en el flujo de entrada debía ascender a menos del 1 % en volumen, en particular a menos del 0,5 % en volumen, con respecto al volumen total del flujo de entrada. Un contenido en CO más alto puede alterar la disponibilidad de la instalación como consecuencia de la desactivación del catalizador acelerada. Además se conoce añadir al flujo de productos de partida además de los productos de partida cloruro de hidrógeno y oxígeno aún agua para suavizar la distribución de temperatura dentro de la capa de catalizador (documento JP 2001 019 405 A). La influencia positiva de agua se hace notar también en el sentido de que ésta puede compensar la influencia negativa de CO al menos parcialmente. Ralentizándose la velocidad de la oxidación de CO fuertemente exotérmica, reduce la dosificación de agua preferentemente la formación de puntos calientes, *hotspots*, locales, en los que de manera especialmente preferente transcurre de manera acelerada un proceso de sinterización negativo para la actividad y en los que preferentemente se expulsa térmicamente el componente activo del catalizador (por ejemplo rutenio). Además reduce la dosificación de agua la formación de compuestos volátiles de metalcarbonilo y metalclorocarbonilo procedentes del catalizador usado, cuya formación favorece también ya a temperaturas por debajo de 350 °C una descarga acelerada de metal catalíticamente activo (por ejemplo rutenio).

35 En el sentido de una combinación de producción cerrada es ventajoso acoplar una instalación para la producción de cloro a partir de cloruro de hidrógeno con una instalación de producción de isocianato para minimizar así, mediante el máximo aprovechamiento de flujos de circulación, el gasto mecánico y el consumo de energía y por consiguiente los costes. Es especialmente ventajosa a este respecto la producción de cloro por medio de un procedimiento Deacon.

40 En este contexto pueden ser problemáticas sin embargo determinadas impurezas, que están contenidas en un flujo de cloruro de hidrógeno que procede de una producción de isocianato. En este caso puede mencionarse en particular el dióxido de carbono, que se enriquecería cada vez más en los flujos de circulación, si no se tomaran medidas especiales.

45 Por tanto es habitual descargar dióxido de carbono a través de un flujo de purga adecuado (flujo de gas de escape). En una instalación combinada Deacon/producción de isocianato se realiza esto según el estado de la técnica de modo que el flujo de producto rico en cloro obtenido en el procedimiento Deacon se introduce tras secado y compresión en una columna de destilación. A este respecto se usa el condensador de cabeza de la columna de destilación para la condensación de cloro y el evaporador de fondo para la expulsión de CO₂, oxígeno que no ha reaccionado y eventualmente otros componentes volátiles. Este estado de la técnica se conoce por ejemplo por el documento EP 0 329 385 A2 o DE 10 2006 023 581 A1. El cloro separado puede conducirse ahora al proceso de isocianato y puede usarse para la síntesis de fosgeno.

55 El flujo de gas expulsado en la destilación de cloro contiene el oxígeno que no ha reaccionado (el oxígeno se usa en el procedimiento Deacon habitualmente en gran exceso), el CO₂ así como otras sustancias gaseosas y se reconduce, en caso necesario tras una etapa de lavado, a la reacción de Deacon. Mediante la reconducción del gas residual se establece un circuito y se produce un enriquecimiento de gases tales como por ejemplo CO₂, que deben expulsarse.

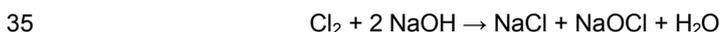
Para ello se expulsa del circuito una parte del gas residual reconducido a la reacción de Deacon, que contiene oxígeno y así se impide el enriquecimiento de tales componentes gaseosos, que no reaccionan posteriormente (como el oxígeno) en las siguientes etapas de procedimiento, en el flujo de circulación. La descarga debe tratarse antes de la emisión al entorno, dado que ésta contiene aún cloro residual.

5 El documento WO 2007/131700 A1 divulga un proceso combinado para la preparación de isocianatos y cloro, en el que el producto de acoplamiento formado en la reacción de una amina primaria con fosgeno (etapa 2 en la figura 1) cloruro de hidrógeno se separa del isocianato formado (etapa 3 en la figura 1) y a continuación se oxida con oxígeno catalíticamente para dar cloro (etapa 4 en la figura 1). El cloro así formado se enfría (etapa 5 en la figura 1), se seca (etapa 6 en la figura 1) y tras una separación no descrita en más detalle de flujos residuales tales como oxígeno así como eventualmente nitrógeno y dióxido de carbono (etapa 7 en la figura 1) se usa para la preparación del fosgeno usado en la producción de isocianato (etapa 1 en la figura 1). A diferencia de la presente invención se separa del proceso dióxido de carbono principalmente en la etapa 7, o sea directamente antes del reciclaje del cloro formado en la síntesis de fosgeno.

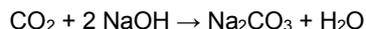
15 El documento WO 2008/131870 A1 divulga igualmente un procedimiento combinado para la preparación de isocianatos y cloro (reivindicación 17). En la síntesis de isocianato (etapa b)) se obtiene como producto de acoplamiento un gas que contiene cloruro de hidrógeno y monóxido de carbono que tras la separación del isocianato (etapa c)) y la purificación (etapa d)) se somete a una oxidación (etapas e) a g)). En esta oxidación se oxida en primer lugar monóxido de carbono para dar dióxido de carbono (etapa e)) y entonces se oxida cloruro de hidrógeno para dar cloro (etapa g)). El cloro formado se separa del dióxido de carbono formado (etapa h)) y opcionalmente se reconduce (etapa i)) a la síntesis de fosgeno (etapa a)). También en este caso se realiza, por tanto, la separación de dióxido de carbono y cloro (etapa h)) directamente antes del reciclaje del cloro formado en la síntesis de fosgeno.

25 También el documento WO 2007/134774 A1 divulga un procedimiento combinado para la preparación de isocianatos y cloro (reivindicación 1). En la síntesis de isocianato (etapa b)) se obtiene como producto de acoplamiento un gas que contiene cloruro de hidrógeno y monóxido de carbono, que tras la separación del isocianato (etapa c)) se mezcla con cloro para convertir el monóxido de carbono existente en fosgeno (etapa d)). El fosgeno así formado se separa (etapa e)) y opcionalmente se reconduce (etapa f)) a la síntesis de isocianato (etapa b)). El flujo de gas de cloruro de hidrógeno con cantidad reducida de monóxido de carbono se oxida opcionalmente para dar cloro (etapa g)). Eventualmente, el dióxido de carbono aún existente se descarga tras esta oxidación en una etapa de separación (véanse los dibujos). También en este caso se realiza por tanto la separación de cloro y dióxido de carbono antes del reciclaje del cloro formado a la síntesis de fosgeno.

35 El estado de la técnica para la separación de cloro de gases de escape es un lavado con solución de hidróxido de sodio (véase por ejemplo Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2006, capítulo Chlorine, en particular pág. 80, Treatment of Gaseous Effluents), en el que se absorbe el cloro en el líquido de lavado y se hace reaccionar químicamente:



Para separar el cloro de manera segura se hace funcionar el lavado con un exceso de NaOH. Debido a este exceso se separa conjuntamente sin embargo también todo el CO₂:



40 Esta absorción de cloro *no selectiva* tiene por tanto en caso de uso en una instalación combinada Deacon/producción de isocianato el inconveniente de que en ésta se consume solución de hidróxido de sodio no sólo para la absorción de cloro, sino también para la absorción de CO₂ en sí no necesaria. Otro inconveniente es que en el líquido de lavado pueda precipitar Na₂CO₃ y pueda bloquear el dispositivo de lavado. En tal caso ya no se proporciona su capacidad de funcionamiento y debe pararse el procedimiento Deacon.

45 Una absorción de cloro *selectiva* de un flujo de gas que contiene CO₂ se ha tratado sin embargo también ya en varias publicaciones. Así se describe por ejemplo en el documento **US H1417** un procedimiento, en el que se absorbe y se reduce cloro en una columna de lavado con una mezcla de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) y solución de hidróxido de sodio. A este respecto se dosifica solución de hidróxido de sodio de modo que se ajuste en el líquido de lavado un valor de pH de aproximadamente 8,5. En este valor de pH no se encuentra ningún NaOH, si no NaHCO₃. Esto se debe a que se alimenta poco NaOH de modo que se absorbe sólo una parte del CO₂, se forma NaHCO₃ y éste se consume entonces en la reducción del cloro y se libera de nuevo el CO₂:



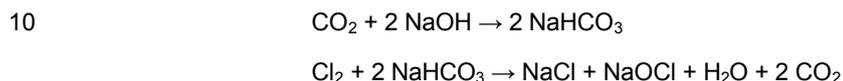
55 Un inconveniente de este modo de proceder es el riesgo de descomposición del tiosulfato de sodio, con la que las precipitaciones de azufre pueden bloquear la columna de lavado. Esta descomposición aparece entonces cuando por ejemplo localmente en la columna se vuelve muy pequeño el valor de pH de la solución de absorción. Entre otras cosas por este motivo no se emplea este procedimiento con flujos de gas de escape con flujo másico y

contenido en cloro más alto.

Como agente de reducción alternativo se indica en el documento US H1417 sulfito, indicándose sin embargo que el sulfito tiende en caso de oscilaciones en el valor de pH de manera especialmente fácil a la formación de SO₂. Este SO₂ contaminaría al flujo de gas que va a purificarse.

5 Adicionalmente es caro el uso de un agente de reducción, ya sea tiosulfato o sulfito.

En el documento DE 24 13 358 A1 se propone una absorción de varias etapas de cloro con solución de hidróxido de sodio, conduciéndose solución de hidróxido de sodio fresca en contracorriente al flujo de gas que contiene cloro y CO₂. La solución de hidróxido de sodio se dosifica de modo que se hace reaccionar con el CO₂ completamente para dar NaHCO₃, que reacciona entonces de nuevo con cloro y a este respecto emite el CO₂ unido anteriormente:



15 Un inconveniente de este procedimiento es la difícil conducción del procedimiento, abordada en el documento DE 24 13 358 A1, para la absorción completa de cloro. Además, con un valor de pH bajo existe el riesgo de que el hipoclorito reaccione posteriormente para dar clorato. El clorato, en comparación con el hipoclorito, puede descomponerse sólo muy difícilmente, de modo que el agua residual producida causa un problema de eliminación de residuos. Dado que tampoco está presente un exceso de lejía, es inestable la solución de hipoclorito formada y puede descomponerse fácilmente.

20 En el documento WO 2004/037 718 A2 se describe también la separación de sustancias tales como fosgeno, restos de disolvente, CO₂ etc. del gas de cloruro de hidrógeno que va a usarse mediante absorción en agua. El ácido clorhídrico producido a este respecto debe descomponerse a continuación de manera costosa en gas de cloruro de hidrógeno y agua, lo que origina costes considerables.

25 En resumen hay que atenerse por tanto a que la absorción no selectiva del cloro del flujo de purga que contiene CO₂ que va a descargarse tiene como consecuencia una necesidad elevada de solución de hidróxido de sodio, mientras que los procedimientos conocidos por el estado de la técnica para la absorción selectiva de cloro de un flujo de purga que contiene CO₂ tienen una serie de otros inconvenientes. Por consiguiente existe una necesidad de una posibilidad de descargar un flujo gaseoso que contiene CO₂ de una instalación combinada Deacon/producción de isocianato, sin que se produzcan a este respecto los inconvenientes mencionados anteriormente.

Un objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de un isocianato que comprende las etapas

30 (i) hacer reaccionar un flujo **E1** que contiene una amina primaria con un flujo **P16** que contiene fosgeno en un reactor **A** con formación de un flujo de producto **P1**, que comprende el isocianato deseado, cloruro de hidrógeno, fosgeno que no ha reaccionado y óxidos de carbono,

35 (ii) separar el flujo de producto **P1** en un dispositivo separador **B** en un flujo de producto líquido **P2** que comprende el isocianato y un flujo de producto gaseoso **P3** que comprende cloruro de hidrógeno, fosgeno que no ha reaccionado y óxidos de carbono,

(iii) mezclar el flujo de producto **P3** que comprende cloruro de hidrógeno, fosgeno que no ha reaccionado y óxidos de carbono con un flujo de producto gaseoso **P4** que comprende oxígeno con formación de un flujo mixto gaseoso **P5**,

40 (iv) oxidar el flujo mixto gaseoso **P5** en un catalizador en una etapa de procedimiento oxidativa **C** con formación de un flujo de producto gaseoso **P6**, que comprende cloruro de hidrógeno, dióxido de carbono, en particular el dióxido de carbono de **P5** así como dióxido de carbono producido mediante oxidación de monóxido de carbono y fosgeno, oxígeno en exceso, cloro y agua,

45 (v) separar de parcial a completamente el cloruro de hidrógeno y el agua de **P6** como flujo **P7** que contiene ácido clorhídrico mediante tratamiento de **P6** con un agente de absorción **E2**, preferentemente con agua o ácido clorhídrico a del 1 % al 20 %, preferentemente ácido clorhídrico a del 4 % al 18 %, de manera especialmente preferente ácido clorhídrico a del 4 % al 15 %, en un dispositivo separador **D** con formación de un flujo de producto **P8** con cantidad reducida de cloruro de hidrógeno y agua, separándose preferentemente del 70 % al 100 % del cloruro de hidrógeno contenido en **P6** y del 99,00 % al 100 %, preferentemente del 99,99 % al 100 %, de manera especialmente preferente el 100 %, del agua contenida en **P6** de este flujo,

50 (vi) separar el flujo de producto **P8** en un dispositivo separador **E** en un flujo de producto líquido **P9** rico en cloro, que comprende cloro, y concretamente de manera preferente del 50 % al 100 % del cloro procedente de **P8**, dióxido de carbono y oxígeno, y en un flujo de producto gaseoso **P10** con baja cantidad de cloro, que comprende la cantidad residual del cloro no contenido en **P9** procedente de **P8** así como dióxido de carbono y oxígeno, pudiendo contener **P9** y/o **P10** también cloruro de hidrógeno que no se ha separado aún en la etapa (v),

- (vii) dividir el flujo de producto gaseoso **P10** en un flujo de purga gaseoso **P11** y en un flujo de producto gaseoso **P12**, preferentemente en una proporción en masa promediada en tiempo **P12 : P11** de 100 : 1 a 5 : 1, de manera especialmente preferente de 50 : 1 a 10 : 1, pudiéndose realizar la división de **P10** continuamente o de manera intermitente, es decir en intervalos (tan pronto como se hayan enriquecido los gases que van a descargarse en cantidades más grandes),
- (viii) tratar el flujo de purga **P11** con una base acuosa **E3**, preferentemente con una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, de manera especialmente preferente solución de hidróxido de sodio, en una etapa de tratamiento de gas de escape **F** con formación de un flujo de purga gaseoso **P13** y de un flujo de agua residual líquido **P14**,
- (ix) mezclar el flujo gaseoso **P12** con un flujo gaseoso **E4** que comprende oxígeno con formación del flujo de producto gaseoso **P4** que comprende oxígeno, que se usa en la etapa (iii),
- (x) evaporar el flujo de producto líquido **P9** rico en cloro en un evaporador **G**, mezclar el flujo de producto gaseoso rico en cloro así obtenido con monóxido de carbono **E5** y cloro **E6** y hacer reaccionar la mezcla así obtenida en un reactor **H** para dar un flujo de producto gaseoso **P15** que comprende fosgeno y óxidos de carbono,
- (xi) separar el flujo de producto gaseoso **P15** en un dispositivo separador **I** en un flujo de producto **P16** rico en fosgeno, que se usa en la etapa (i) y comprende fosgeno, y concretamente de manera preferente del 70 % al 100 % del fosgeno de **P15**, y óxidos de carbono, y en un flujo de purga **P17** con baja cantidad en fosgeno, que comprende la cantidad residual del fosgeno no contenido en **P16** procedente de **P15** así como óxidos de carbono,
- en el que en la etapa (vi) se realiza la separación del flujo de producto **P8** en un flujo de producto líquido **P9** rico en cloro y en un flujo de producto gaseoso **P10** con baja cantidad de cloro mediante enfriamiento de **P8** hasta una temperatura de -10 °C a -80 °C con una presión absoluta von 100 kPa a 3000 kPa sin destilación posterior.
- En el contexto de esta invención designa el término *flujo de producto* un flujo que contiene esencialmente un producto valioso (o varios productos valiosos) obtenidos en una etapa de procedimiento, ya sea un producto final o producto intermedio (es decir producto de partida para una etapa de procedimiento posterior). De esto se diferencia el término *flujo de purga*, que designa un flujo que contiene esencialmente componentes perturbadores que han de descargarse del proceso total, tal como el mencionado dióxido de carbono. De acuerdo con la invención comprende el término *óxidos de carbono* tanto monóxido de carbono como también dióxido de carbono.
- Las *aminas primarias* preferentes son aquéllas seleccionadas del grupo que está constituido por aminas alifáticas (preferentemente 1,6-diaminohexano, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina y hexilamina, de manera especialmente preferente 1,6-diaminohexano), aminas cicloalifáticas (preferentemente ciclohexilamina, isoforondiamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,2'-diaminodiclohexilmetano y mezclas de los isómeros de diaminodiclohexilmetano, de manera especialmente preferente isoforondiamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,2'-diaminodiclohexilmetano y mezclas de los isómeros de diaminodiclohexilmetano), aminas aralifáticas (preferentemente bencilamina), y aminas aromáticas (preferentemente anilina, cloroanilina, tolulendiamina, 1,5-diaminonaftaleno, 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano, 2,2'-diaminodifenilmetano, mezclas de los isómeros de diaminodifenilmetano y mezclas de los isómeros de diaminodifenilmetano y sus homólogos superiores [también designados generalmente como por ejemplo MDA, PMDA, MDA polimérico o di- y poliaminas de la serie de difenilmetano, es decir mezclas de di- y poliaminas, tal como se obtienen a partir de la condensación catalítica ácida de anilina y formaldehído], de manera especialmente preferente tolulendiamina).
- La *reacción* de las aminas primarias con fosgeno para dar los correspondientes isocianatos en la etapa (i) puede realizarse a este respecto básicamente según todos los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. A este respecto son concebibles procesos de fase gaseosa y líquida. Los procesos de fase líquida se realizan en presencia de un disolvente inerte en las condiciones de reacción. En procesos de fase gaseosa se fluidifica el flujo de producto tras la reacción mediante conducción por un disolvente inerte o mediante inyección de un disolvente inerte. Ejemplos de procesos de fase líquida adecuados se describen en los documentos US-A 2007/0299279 y DE-A 103 10 888. Ejemplos de procesos de fase gaseosa adecuados se describen en los documentos EP 1 449 826 A1 y EP 2 199 277 A1.
- Como *reactores A* son adecuados a este respecto de acuerdo con la invención básicamente todos los tipos de reactores conocidos por el experto para reacciones de fosgenación, por ejemplo reactores tubulares. Por ejemplo en los documentos DE-A 103 10 888 y US-A 2007/0299279 se describen reactores adecuados.
- Como *dispositivo separador B* en la etapa (ii) se usan preferentemente dispositivos conocidos por el experto para la destilación y/o absorción. El flujo **P2** obtenido en la etapa (ii) que contiene el isocianato se procesa según uno de los procedimientos habituales en el estado de la técnica y así se lleva a la pureza necesaria para la aplicación posterior deseada del isocianato. Ejemplos de la purificación de isocianatos brutos se describen por ejemplo en los

documentos EP 1 371 634 A1, EP 1 078 669 A1, EP 1475 367 A1, EP 1 792 895 A1, WO 2010/095927 A1, WO 2010/149544 A2 y las citas bibliográficas allí citadas.

El flujo de producto **P3** obtenido en la etapa (ii) contiene normalmente además del gas de cloruro de hidrógeno también aún las siguientes partes constituyentes:

- 5 • hidrocarburos e hidrocarburos clorados hasta el 20 % en volumen en total, preferentemente hasta el 3,0 % en volumen en total, de manera especialmente preferente hasta 1,0 % en volumen en total, estando contenido en esto hasta el 1,0 % en volumen, preferentemente del 0,010 % en volumen al 0,10 % en volumen de hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos clorados aromáticos,
- 10 • óxidos de carbono, nitrógeno y otros gases inertes hasta el 10 % en volumen en total, preferentemente hasta el 5,0 % en volumen en total,
- fosgeno hasta el 1,0 % en volumen, preferentemente hasta el 0,50 % en volumen.

De acuerdo con la invención se realiza la *oxidación* del flujo mixto **P5** obtenido en la etapa (iii) gaseoso, que contiene cloruro de hidrógeno en la etapa (iv) en un procedimiento Deacon. La temperatura de reacción asciende a este respecto preferentemente a de 150 °C a 500 °C, la presión de reacción a de 100 kPa (abs.) a 2500 kPa (abs.).

15 Los catalizadores que van a usarse preferentemente contienen compuestos de rutenio que se aplican en particular sobre soportes. Como materiales de soporte y/o aglutinantes para el soporte son adecuados especialmente por ejemplo dióxido de silicio, grafito, dióxido de titanio con estructura de rutilo o anatasa, dióxido de estaño, dióxido de zirconio, óxido de aluminio o sus mezclas, preferentemente dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de aluminio o sus mezclas, de manera especialmente preferente óxido de γ - y δ -aluminio o sus mezclas. El aglutinante preferente es óxido de aluminio u óxido de zirconio. La proporción de aglutinante puede ascender preferentemente en el catalizador acabado a del 1 % al 30 % en masa, preferentemente del 2 % al 25 % en masa y muy preferentemente del 5 % al 20 % en masa. El aglutinante eleva la estabilidad mecánica (resistencia) de los cuerpos moldeados de catalizador.

25 La actividad de los catalizadores puede ser variable o igual en la dirección de flujo del flujo de gas que va a oxidarse. La reacción puede realizarse en lecho sólido, líquido o fluidificado en una o varias etapas sucesivas. La conducción de la reacción puede realizarse de manera isotérmica, cuasi-isotérmica o adiabática con enfriamiento intermedio, de manera discontinua o continua, preferentemente de manera continua. Los productos de partida pueden añadirse con el uso de varias etapas de reacción completamente antes del primer reactor o de manera distribuida en cada reactor. Puede añadirse también un producto de partida, preferentemente el flujo de producto **P4** que comprende oxígeno, antes del primer reactor, y el segundo producto de partida, preferentemente el flujo de producto **P3** que comprende el gas de cloruro de hidrógeno, de manera distribuida en cada reactor. El oxígeno se usa convenientemente en exceso con respecto al gas de cloruro de hidrógeno, pudiéndose usar excesos del 100 % de la estequiometría y más. Se prefieren excesos de oxígeno entre el 100 % y el 300 % de la estequiometría. Las impurezas contenidas en el flujo **P3** que comprende cloruro de hidrógeno, tales como CO y fosgeno, se oxidan igualmente en la etapa (iv) y forman CO₂. Preferentemente se realiza esta oxidación completamente, de modo que el flujo **P6** ya no contenga cantidades significativas de monóxido de carbono y fosgeno. Tras la reacción se encuentra por tanto preferentemente una mezcla de gases **P6**, en la que además de cloro, agua y el oxígeno en exceso están contenidos sólo aún gas de cloruro de hidrógeno que no ha reaccionado y dióxido de carbono.

40 En la etapa (v) siguiente se separa en primer lugar el gas de cloruro de hidrógeno junto con la mayor parte del agua de reacción. Esto se realiza preferentemente en un proceso de extinción o una etapa de absorción o una combinación de ambos. La temperatura asciende a este respecto preferentemente a de 15 °C a 150 °C, la presión asciende preferentemente a de 100 kPa (abs.) a 2500 kPa (abs.) y es en particular preferentemente la misma que en la etapa de reacción (iv). Como *dispositivo separador D* se usa preferentemente un dispositivo de varias etapas, que está constituido por una extinción y seguidamente al menos un absorbedor. Como agente de absorción **E2** se prefiere agua o ácido clorhídrico diluido, produciéndose como producto secundario ácido clorhídrico concentrado. Es también posible usar otros agentes de absorción. Se tienen en cuenta preferentemente sustancias orgánicas tales como aminas terciarias o compuestos heteroaromáticos o también líquidos iónicos. A continuación se separa casi completamente el agua de reacción en una etapa de secado. Para ello se usa preferentemente una columna cargada con ácido sulfúrico concentrado. Pueden usarse también otros agentes de secado sólidos, preferentemente zeolitas o también óxidos de aluminio.

55 En el caso del *dispositivo separador E* usado en la etapa (vi) se trata por ejemplo de un dispositivo para la condensación de gases, sin embargo no de un aparato de destilación. Básicamente pueden usarse todos los condensadores habituales en el estado de la técnica. Preferentemente se encuentra la temperatura de condensación dependiendo de la presión en un intervalo de -80 °C a 0 °C. El flujo de producto líquido **P9** rico en cloro así obtenido contiene preferentemente del 70 % en mol al 100 % en mol de cloro, del 0 % en mol al 2,0 % en mol de oxígeno, del 1,0 % en mol al 30 % en mol de dióxido de carbono, así como en total del 0 % en mol al 20 % en mol de una o varias de las sustancias del grupo de gases nobles, sustancias inertes, monóxido de carbono y cloruro de hidrógeno.

En la *división del flujo de producto P10* realizada en la etapa (vii) no se modifica su composición; se trata en el caso de esta etapa únicamente de una división del flujo **P10** en dos flujos parciales **P11** y **P12**, cuya composición en cada caso es la misma que la de **P10**. En la *proporción en masa promediada en tiempo* significa a este respecto que **P12** y **P11** se dividen en promedio a través de un ciclo de producción preferentemente en la proporción entre 100 : 1 y 5 : 1, de manera especialmente preferente de 50 : 1 a 10 : 1. Esto ha de tenerse en cuenta en la descarga intermitente del flujo de purga **P11**.

En el caso de la *etapa de tratamiento de gas de escape F* usada en la etapa (xiii) se trata preferentemente de una columna de absorción, en la que se separan por lavado el cloro contenido en el flujo parcial **P11** y el cloruro de hidrógeno con solución de hidróxido de sodio.

El flujo **E4** que comprende oxígeno alimentado a la etapa (ix) puede ser un flujo de gas discrecional, que contiene oxígeno, y concretamente de manera preferente al menos el 80 % en masa de oxígeno, con respecto a la masa total de **E4**, y cuyas partes constituyentes restantes no alteran las siguientes etapas de procedimiento (por ejemplo **E4** además de oxígeno puede contener gases nobles o nitrógeno). Preferentemente se usa oxígeno en una pureza de al menos el 90 % como flujo **E4**.

En la etapa (x) pueden usarse como *evaporador G* básicamente todos los tipos de evaporador conocidos por el estado de la técnica. Se prefieren evaporadores con haces tubulares que se encuentran perpendicularmente o tubos tipo bayoneta que se encuentran perpendicularmente. Ejemplos de evaporadores adecuados se encuentran en Design and Operation of Chlorine Vaporisers (Euro cloro Publication GEST 75/47, Draft 9ª Edición, Octubre 1999, pág. 1 a 49). Como *reactor H* para la preparación de fosgeno se usa preferentemente un reactor de haz tubular. Ejemplos de reactores adecuados se encuentran en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, DOI 10.1002/14356007.a19_411, Wiley-VCH 2005, capítulo Phosgene, en particular página 3 (Process Description). Para la preparación de fosgeno se alimenta al flujo de producto gaseoso rico en cloro además de monóxido de carbono cloro fresco **E6**, para compensar las pérdidas de cloro previas (por ejemplo mediante conversión incompleta de cloruro de hidrógeno en la etapa de procedimiento oxidativa **C**), y concretamente de manera preferente del 5 % al 50 % del flujo de cloro alimentado a través del evaporador **G**. El monóxido de carbono se usa preferentemente en exceso, y concretamente de manera preferente en un exceso del 1,0 % al 20 % de la teoría (véase por ejemplo el documento EP 0 003 530 A1 y EP 0 134 506 A2).

En el caso del *dispositivo separador I* usado en la etapa (xi) se trata preferentemente de un condensador o de un aparato de destilación seguido de un absorbedor (véase por ejemplo Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, DOI 10.1002/14356007.a19_411, Wiley-VCH 2005, capítulo Phosgene, en particular pág. 3 figura 1); de manera especialmente preferente se usa un condensador con absorbedor siguiente. Allí se separa el fosgeno producido mediante fluidificación y absorción de dióxido de carbono y monóxido de carbono en exceso así como eventualmente otros gases inertes existentes. Una parte del dióxido de carbono (preferentemente entre el 10 % y el 70 % del dióxido de carbono contenido en **P15**) se condensa conjuntamente a este respecto. La fase gaseosa que queda, que contiene monóxido de carbono y la parte restante del dióxido de carbono se conduce a una etapa de tratamiento de gas de escape y se libera desde allí, de modo que de esta manera se descarga dióxido de carbono de la combinación de instalaciones. En una forma de realización preferente se descarga en la etapa (xi) del 35 % al 99 %, preferentemente del 40 % al 95 %, del dióxido de carbono que se descarga en total a través del flujo de purga **P17**.

Mediante el modo de procedimiento de acuerdo con la invención en la etapa (vi) no se separa según esto la parte principal del dióxido de carbono a través de una descarga del gas residual que contiene oxígeno, reconducido a la reacción de Deacon, tal como es habitual hasta ahora en el estado de la técnica. Más bien se separa el dióxido de carbono en su mayor parte junto con el cloro mediante condensación. Por tanto, éste no puede concentrarse en el flujo de gas reconducido **P10**. La descarga de un flujo parcial **P11** de este flujo de gas es necesaria entonces tan sólo para la separación de otros componentes tales como por ejemplo nitrógeno o argón. El flujo **P11** contiene además de los restos de cloro tan sólo una proporción baja de dióxido de carbono, que sin embargo ya no tiene importancia, dado que mediante ésta se consume sólo un poco más de base acuosa **E3**.

En la preparación de fosgeno en el reactor **H** se comporta el dióxido de carbono de manera inerte y no altera la reacción.

Básicamente puede alimentarse el flujo de producto **P9** rico en cloro también a otros campos de aplicación además de la preparación de fosgeno, siempre que elevados contenidos de dióxido de carbono no alteren en el campo de aplicación planeado.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender aún otras etapas además de las mencionadas (i) a (xi) (por ejemplo la compresión de flujos de gas o la purificación o secado de un flujo de producto antes de su uso en la siguiente etapa de procedimiento), que no se han mencionado anteriormente de manera explícita para la simplificación de la preparación, ya que éstas no se refieren al núcleo de la invención.

A continuación se explica aún en más detalle la invención por medio de las figuras 1 a 4:

La figura 1 muestra una representación simplificada, reducida a las etapas más importantes del procedimiento de acuerdo con la invención sin etapas de compresión y sin etapas para la purificación o secado de flujos de producto antes de su uso en la siguiente etapa.

5 La figura 2 muestra a modo de ejemplo una posible forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención.

La figura 3 muestra otra posible forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención.

La figura 4 muestra un procedimiento según el estado de la técnica.

10 Por motivos de claridad se usan en todas las figuras los mismos números de referencia para flujos de materia, por ejemplo se designa el producto bruto de la fosgenación en el reactor **A** siempre como **P1**, aunque su composición exacta pueda variar dependiendo de la estructura de la instalación.

Figura 1:

15 El flujo de producto **P1** que se produce en la preparación de isocianato en el reactor **A** se separa en el dispositivo separador **B** en el flujo de producto **P2** que contiene isocianato y el flujo de gas **P3**. **P3** se proporciona como flujo de gas bruto que contiene cloruro de hidrógeno y contiene además de cloruro de hidrógeno entre otras cosas proporciones de dióxido de carbono, monóxido de carbono y fosgeno que no ha reaccionado en el reactor **A**.

20 **P3** se alimenta tras el mezclado con el flujo **P4** que contiene oxígeno como **P5** a la reacción de Deacon (**C**). **C** se configura como cascada de reactores accionados de manera adiabática con enfriamiento intermedio. A este respecto se hace reaccionar la parte principal del cloruro de hidrógeno en un catalizador de rutenio heterogéneo para dar cloro y agua. En reacciones secundarias se hace reaccionar el monóxido de carbono contenido en el flujo de gas **P3** y fosgeno para dar dióxido de carbono y cloro. El cloruro de hidrógeno que no ha reaccionado y la mayor parte del agua generada en el flujo de producto **P6** que sale se separan en un dispositivo separador **D** como ácido clorhídrico **P7** del gas de producto **P6**. Para ello se alimenta al dispositivo separador **D** agua fresca adicional o ácido clorhídrico diluido (flujo **E2**).

25 El flujo de gas de producto **P8** así obtenido se separa en un posterior dispositivo separador **E** en un flujo de producto líquido **P9** rico en cloro y un flujo de producto gaseoso **P10** con baja cantidad de cloro mediante condensación. El flujo líquido **P9** está saturado, de manera correspondiente a la presión parcial de oxígeno en la fase gaseosa, con oxígeno disuelto.

30 Detrás del dispositivo separador **E** se descarga del flujo de gas **P10** que queda un flujo parcial **P11**. Este flujo parcial contiene aún cloro así como una cantidad residual de dióxido de carbono y debe conducirse a una etapa de tratamiento de gas de escape **F**, en la que se separa el cloro con un flujo **E3** que contiene solución de hidróxido de sodio. A continuación, el flujo de gas purificado **P13** abandona la instalación. El flujo de agua residual **P14** contiene el cloro separado en forma químicamente unida como hipoclorito y cloruro así como el dióxido de carbono como carbonato.

35 El flujo de gas **P12** que queda tras la descarga se mezcla con un flujo de oxígeno fresco **E4** como sustituto para el oxígeno consumido en el procedimiento. El flujo **P4** así obtenido se combina entonces, tal como se ha descrito anteriormente, con el flujo de gas **P3** que contiene cloruro de hidrógeno.

40 El flujo de líquido **P9** que contiene cloro, dióxido de carbono y oxígeno disuelto se conduce a un evaporador **G** y tras la adición de monóxido de carbono **E5** y cloro **E6** se convierte en el reactor **H** en fosgeno. A este respecto pueden mezclarse **E5**, **E6** y el flujo evaporado **P9** antes de la entrada al reactor **H** o en el reactor **H**. La figura 1 muestra sólo la última variante. El cloro **E6** alimentado proviene preferentemente de una electrolisis de cloro-álcali y presenta entonces una baja proporción de oxígeno de normalmente el 0,1 % en volumen al 2 % en volumen. El monóxido de carbono alimentado **E5** contiene igualmente trazas de oxígeno, sobre todo cuando éste procede de la reacción de coque con oxígeno. Dado que el monóxido de carbono se alimenta en un exceso estequiométrico, se hace reaccionar el cloro predominantemente de manera completa. Adicionalmente reacciona el monóxido de carbono en exceso con las trazas de oxígeno existentes y forma dióxido de carbono.

45 En el dispositivo separador **I** se separa por condensación la parte principal del fosgeno y una parte del dióxido de carbono como flujo **P16**. El flujo gaseoso **P17** que queda se conduce a un tratamiento de gas de escape (no mostrado), dado que éste contiene aún fosgeno, que debe descomponerse antes de la emisión a la atmósfera. La descomposición se realiza habitualmente con agua en carbón activo. Con este flujo de gas se separa la parte principal del dióxido de carbono de la combinación de instalaciones constituidas por el procedimiento Deacon y la instalación de isocianato, sin que para ello sea necesario el uso de solución de hidróxido de sodio u otras bases.

50 El flujo líquido **P16** se conduce junto con el flujo **E1** que contiene amina al reactor **A** y allí se convierte en el correspondiente isocianato.

Figura 2:

La figura 2 muestra una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención. Ésta contiene todas las etapas de la figura 1 y muestra además otros detalles preferentes:

5 El dispositivo separador **B** comprende en este caso un condensador **B1**, una columna de absorbedor **B2**, un compresor **B3** y una etapa de purificación **B4**. En **B1** se obtiene el flujo líquido **P2** así como un flujo gaseoso **P3a**. **P3a** se conduce a la parte inferior de la columna de absorbedor **B2**, en cuya cabeza se alimenta un disolvente orgánico, preferentemente el disolvente usado en la fosgenación, frío como flujo **E7**. Del flujo de gas alimentado **P3a** se separan otras partes constituyentes tal como fosgeno en exceso y se reconduce como flujo **P18** al reactor **A**. El gas **P3b** que sale en la cabeza de la columna de absorbedor **B2** se conduce a un compresor **B3** y allí se compacta a presiones de 200 kPa a 2500 kPa (abs.).

10 El flujo de gas compactado **P3c** se conduce para la purificación adicional antes del mezclado con **P4** a una etapa de purificación **B4** (preferentemente una trampa fría y/o etapa de adsorción, por ejemplo un tratamiento con carbón activo). De esta manera se obtiene un flujo de producto gaseoso purificado **P3**.

15 La etapa de procedimiento oxidativa **C** comprende en este caso un intercambiador de calor **C1**, en el que se calienta el flujo **P5** hasta la temperatura de reacción deseada y una cascada de reactores **C2**, en la que tiene lugar la verdadera reacción de oxidación.

20 El dispositivo separador **D** comprende en este caso un proceso de separación **D1**, en el que se obtienen ácido clorhídrico **P7** y un flujo gaseoso **P8a**, una etapa de secado **D2**, en la que el contenido en agua del gas de producto bruto **P8a** se reduce mediante el contacto con ácido sulfúrico concentrado **E8** (preferentemente en una columna) y así se obtiene un flujo secado **P8b** además de ácido sulfúrico diluido **P19**, y un compresor **D3**, en el que mediante compactación a presiones de preferentemente entre 500 kPa y 3000 kPa (abs.) de **P8b** se obtiene el flujo de producto gaseoso **P8**. La etapa de secado **D2** puede realizarse como alternativa también con tamices moleculares u otros agentes de secado, tales como por ejemplo líquidos iónicos.

25 El dispositivo separador **E** comprende una etapa de condensación, separándose principalmente cloro de manera líquida. En el cloro está disuelto además de oxígeno principalmente dióxido de carbono.

Opcionalmente, en esta forma de realización se conduce el flujo **P12** antes de su mezclado con **E4** por un lavado **J** (mostrado de manera rayada), en el que el gas se lava con un flujo de agua **E9** con obtención de un flujo de agua residual **P20**.

Figura 3:

30 La figura 3 muestra una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención. Ésta contiene todas las etapas de la figura 2 y muestra además otros detalles preferentes:

35 Del flujo **P3b** se desvía un flujo parcial pequeño **P3d** y se conduce a un absorbedor de cloruro de hidrógeno (no mostrado), para generar ácido clorhídrico acuoso como producto secundario, por ejemplo para una electrolisis de ácido clorhídrico. A este respecto se descarga también una parte del dióxido de carbono, monóxido de carbono y fosgeno. El flujo que queda se compacta en el compresor **B3**. Esta desviación de un flujo parcial de la fase gaseosa obtenida en la separación de **P1** en un absorbedor de cloruro de hidrógeno puede realizarse también sin la etapa de absorción en **B2**.

40 El dispositivo separador **I** comprende en este caso dos etapas, **I1** y **I2**. En **I1** se obtienen el flujo líquido, rico en fosgeno **P16** y un flujo gaseoso **P17a**. En **I2** se divide **P17a** en el flujo de purga **P17** y un flujo **P17b** reconducido al reactor **H**.

Figura 4:

45 Con ayuda de la figura 4 se describe el modo de funcionamiento habitual sin condensación común de cloro y dióxido de carbono. Para la diferenciación de las figuras de acuerdo con la invención se caracterizan los aparatos en una configuración no de acuerdo con la invención por una "(V)" (*vergleich*, comparación). La estructura de la instalación básica corresponde con excepción del dispositivo separador **E(V)** a aquella de la figura 2.

50 Según el estado de la técnica se usa como dispositivo separador **E(V)** una *columna de destilación*. El condensador de cabeza **E(V)1** separa cloro y dióxido de carbono como flujo de líquido. El flujo de líquido se desliza por las etapas (indicadas como **E(V)2**) de la columna de destilación hacia abajo y se destila en contracorriente con cloro evaporado. A este respecto se expulsa tanto el dióxido de carbono como también el oxígeno disuelto del líquido y llega cloro líquido casi libre de dióxido de carbono y oxígeno al fondo de la columna de destilación. Una parte de este flujo se conduce a un evaporador de fondo **E(V)3**, se evapora y como gas de destilación se realimenta a la columna de destilación. El resto se extrae como flujo **P9**. El flujo **P10** que sale en forma de gas del condensador de cabeza **E(V)1** contiene ahora el dióxido de carbono, que se alimentó a la etapa **E(V)** con el flujo **P8**. Esto tiene como consecuencia que con el flujo **P9** sólo una proporción más pequeña del dióxido de carbono que va a descargarse en

total de la combinación de instalaciones llega a través del evaporador **G** y el reactor **H** al dispositivo separador **I** y se descarga con el flujo **P17**.

Ejemplos

- 5 Los ejemplos se desarrollan con una herramienta de simulación para simulaciones de procedimiento estacionarias. Las condiciones límites de la simulación se describen a continuación. Los flujos másicos están para todos los ejemplos a escala de modo que se produzcan en el reactor **A** 100 kg/h de isocianato.

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

La base para la simulación es la figura 2.

- 10 Con el flujo **P16** se alimenta al reactor **A** fosgeno en un exceso del 100 % de la estequiometría con respecto a la amina primaria, toluilendiamina (TDA), contenida en el flujo **E1**. La reacción para dar toluilendiisocianato (TDI) se realiza a 150 °C y una presión de 260 kPa. La mayor parte del fosgeno que no ha reaccionado se extrae junto con un disolvente (orto-diclorobenceno, ODB), el TDI así como el producto secundario HCl como flujo **P1** y se enfría en **B1** hasta 35 °C. El producto TDI se extrae de manera líquida de **B1** con el flujo **P2**, HCl, fosgeno y otros componentes abandonan con el flujo **P3a** la etapa **B1** en forma gaseosa. **P3a** se lleva a contacto en la etapa de
15 absorbedor **B2** con el flujo **E7**, que contiene ODB fresco. A este respecto se absorbe en gran parte el fosgeno contenido en **P3a**. El HCl abandona el absorbedor en forma de gas con el flujo **P3b**. En **P3b** están contenidos entre otras cosas aún aproximadamente el 0,23 % en volumen de fosgeno, aproximadamente el 0,58 % en volumen de CO₂ y el 0,02 % en volumen de CO, aproximadamente el 1,2 % en volumen de N₂ procedente de inertizaciones o mantenimientos de la presión así como trazas del disolvente ODB. La parte principal del disolvente y del fosgeno se
20 extraen en el flujo **P18** de manera líquida y se reconducen al reactor **A**.

- En el compresor **B3** se comprime el gas de HCl hasta 600 kPa y se alimenta como flujo **P3c** a la etapa de purificación **B4**, en la que se separa principalmente el disolvente ODB mediante adsorción en carbón activo y se proporciona un flujo de gas de HCl purificado **P3**. A continuación se añade mediante mezclado un reflujo **P4** que
25 contiene oxígeno, de modo que se ajuste en el flujo **P5** una proporción molar de HCl/O₂ = 2. Se calienta **P5** en un intercambiador de calor **C1** hasta 290 °C y en una cascada **C2** de siete reactores accionados de manera adiabática con enfriamiento intermedio se oxida para dar cloro y agua. A este respecto se consigue una conversión de HCl del 85 %. Debido al exceso de oxígeno se hace reaccionar el fosgeno contenido en el gas de HCl y CO para dar CO₂.

- En el separador **D1** se separa el gas de HCl que no ha reaccionado y el agua producida. **D1** está constituido por una
30 columna de absorción con dos segmentos de empaquetamiento dispuestos uno sobre otro y platos de intercambio de materia que se encuentran sobre esto. Los segmentos de empaquetamiento se riegan en cada caso a través de una circulación de líquido separada, en el plato superior se alimenta un flujo de agua **E2**. El gas de reacción **P6** procedente de **C2** se conduce por debajo del segmento de empaquetamiento inferior al separador **D1**. Alrededor de este segmento de empaquetamiento se conduce una circulación de líquido enfriado de ácido clorhídrico al 30 %. Debido a ello se enfría **P6** y se separa la gran parte del gas de HCl y del agua y se extrae del fondo de **D1** como flujo
35 de ácido clorhídrico al 30 % **P7**. El gas residual llega al segmento de empaquetamiento superior, que se riega con un ácido clorhídrico al 14 % enfriado, conducido en círculo. En este ácido clorhídrico se absorben HCl y agua del gas residual. El gas que sale por arriba de este empaquetamiento apenas contiene ahora aún HCl y poca agua. Para la separación casi completa del HCl se conduce éste por los platos, que se cargan en contracorriente con un flujo de agua fresca **E2**. Debido a ello se logra una separación casi completa de HCl.

- 40 A continuación se deshidrata el flujo de gas **P8a** liberado del HCl y de la mayor parte del agua en una etapa de secado **D2**. Para ello se usa un absorbedor regado con ácido sulfúrico. Éste está constituido de manera similar a **D1** por una parte de empaquetamiento y platos dispuestos sobre esto. El flujo de gas **P8a** se alimenta por debajo del empaquetamiento. La parte de empaquetamiento se riega con una circulación de ácido sulfúrico al 78 % enfriada, en la que se absorbe la parte principal del agua que queda y se descarga como flujo de ácido sulfúrico al 78 % **P19** del
45 fondo de **D2**. El gas que sale del empaquetamiento se conduce por los platos, que se cargan en contracorriente con un flujo de ácido sulfúrico al 96 % **E8**, de modo que el agua se separa del flujo de gas hasta obtener trazas.

- El flujo de gas secado **P8b**, que sale de **D2**, contiene esencialmente el cloro generado, el oxígeno en exceso así como dióxido de carbono y nitrógeno. Éste se compacta con el compresor **D3** hasta 1200 kPa. A continuación se conduce el flujo **P8** así obtenido al condensador **E** y se enfría hasta -40 °C. A este respecto se condensa el 99,8 %
50 del cloro generado en **C2** y una parte del dióxido de carbono. El oxígeno contenido en **P8** se disuelve en trazas en el condensado. El flujo de condensado **P9** así producido presenta aproximadamente el 1,15 % en masa de CO₂ y aproximadamente 800 ppm de oxígeno. El flujo de gas **P10** que queda abandona el condensador **E**. **P10** comprende el oxígeno en exceso, el nitrógeno, el cloro residual, no condensado y dióxido de carbono. Para la separación de compuestos inertes y componentes secundarios se descarga un flujo parcial **P11** del flujo de gas **P10** que queda.
55 **P11** se conduce a la etapa de tratamiento de gas de escape **F** y allí se desclora con un flujo que contiene solución de hidróxido de sodio **E3**. El dióxido de carbono contenido en **P11** se hace reaccionar igualmente con la solución de hidróxido de sodio de **E3**. De esta manera se separa aproximadamente el 10 % del dióxido de carbono descargado en total en este punto. El flujo de gas purificado, libre de cloro y dióxido de carbono **P13** y el agua residual **P14**

abandonan **F**. **P14** contiene el dióxido de carbono que ha reaccionado con la solución de hidróxido de sodio para dar carbonato de sodio y el cloro transformado en NaCl y NaOCl.

El flujo de gas **P12** que queda tras la separación del flujo parcial **P11** puede lavarse opcionalmente en una etapa de lavado **J** con un flujo de agua **E9** y humedecerse de nuevo.

- 5 El agua de lavado en exceso abandona esta etapa como flujo **P20**. El flujo de gas lavado se mezcla ahora con oxígeno fresco **E4** y se mezcla entonces como reflujo **P4** que contiene oxígeno con el flujo de gas de HCl purificado **P3**.

10 El flujo de condensado **P9** se evapora en un evaporador **G** y se conduce al reactor **H**. Allí se introduce también un flujo de cloro adicional **E6** que compensa las pérdidas (por ejemplo en un flujo de descarga **P11** o el HCl que no ha reaccionado en **C2**). **E6** procede de una electrolisis de cloro-álcali y está impurificado con un 0,2 % en volumen de oxígeno. Para la preparación de fosgeno se alimenta a **H** un flujo de CO **E5**. **E5** contiene como componente secundario igualmente oxígeno (un 0,1 % en volumen). Para hacer reaccionar todo el cloro en la preparación de fosgeno se alimenta CO en un exceso estequiométrico al 6 %. El oxígeno contenido en **E5**, **E6** y **P9** se hace reaccionar en una reacción secundaria con una parte del CO para dar dióxido de carbono. El flujo **P15** comprende el fosgeno generado en **H** y se enfría en un condensador **I** a 160 kPa hasta -25 °C, condensándose el 98,8 % del fosgeno generado en **H** y una parte del dióxido de carbono y abandonando el condensador como flujo **P16** con aproximadamente el 0,51 % en peso de CO₂. En **P16** están disueltas igualmente trazas de CO. La fase gaseosa que queda con el fosgeno residual, el CO y otros compuestos inertes y componentes secundarios se descarga como flujo de gas de escape **P17**. En este punto se separa el resto del dióxido de carbono que va a descargarse.

20 Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

La base de la simulación es la figura 3.

El ejemplo 2 contiene las mismas etapas que el ejemplo 1, sin embargo se desvía adicionalmente una parte del gas de HCl del absorbedor **B2** y se conduce a un absorbedor de HCl (no mostrado). Además, una parte del flujo que abandona en forma de gas la etapa de condensación **I**, que contiene el exceso de CO se reconduce al reactor **H**.

- 25 Las etapas **A**, **B1** y **B2** se hacen reaccionar tal y como se describen en el ejemplo 1. El HCl abandona el absorbedor en forma de gas con el flujo **P3b**. **P3b** contiene entre otras cosas aún aproximadamente el 0,24 % en volumen de fosgeno, aproximadamente el 1,2 % en volumen de N₂ procedente de inertizaciones o mantenimientos de la presión así como trazas del disolvente ODB. Su contenido en CO₂ es con el 1,5 % en volumen ahora sin embargo claramente más alto que en el ejemplo 1, dado que mediante la reconducción a la etapa de condensación **11/12** la cantidad allí descargada se ha vuelto más pequeña y se produce así una concentración. El CO existe por el contrario tan sólo en trazas. De **P3b** se descarga el 10 % como flujo **P3d** y se conduce a un absorbedor de HCl (no mostrado). Debido a ello se separa una parte del fosgeno contenido en **P3b** y del N₂ así como aproximadamente el 30 % del CO₂ que va a descargarse en total.

- 35 El flujo de gas que queda se comprime en un compresor **B3** hasta 600 kPa y se conduce como flujo **P3c** a la etapa de purificación **B4**.

Del flujo **P3c** se separa en la etapa de purificación **B4** principalmente el disolvente ODB mediante adsorción en carbón activo y se proporciona un flujo de gas de HCl purificado **P3**. A continuación se añade mediante mezclado un reflujo **P4** que contiene oxígeno, de modo que se ajuste en el flujo **P5** una proporción molar de HCl/O₂ = 2.

- 40 Las etapas **C1**, **C2**, **D1**, **D2**, **D3** y **E** se hacen funcionar igualmente tal como se describen en el ejemplo 1. En **P9** se condensa de nuevo el 99,8 % del cloro generado en **C2**. Dado que en **P3c** se encuentra sin embargo ya más alta la concentración de CO₂, presenta **P9** también un contenido en CO₂ más alto que en el ejemplo 1, concretamente un 2,4 % en masa. El contenido en oxígeno asciende a 740 ppm.

- 45 El flujo de gas **P10** que queda abandona el condensador **E** y se descarga parcialmente a su vez como en el ejemplo 1. Mediante esta descarga se separa ahora aproximadamente el 20 % del CO₂ que va a descargarse, dado que también la descarga presenta una concentración de CO₂ más alta. El tratamiento de la descarga en **F** y del flujo de gas que queda en la etapa **J** opcional así como su mezclado posterior con oxígeno fresco **E4** y reconducción como flujo **P4** que contiene oxígeno al flujo de gas de HCl purificado **P3** se realiza tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

- 50 El flujo de condensado **P9** se evapora como en el ejemplo 1 en un evaporador **G** y se conduce al reactor **H**. El flujo de cloro adicional **E6** es ahora más grande que en el ejemplo 1, dado que adicionalmente a las pérdidas en el flujo de descarga **P11** y del HCl que no ha reaccionado en **C2** debe compensarse también la descarga de HCl **P3d**. **E6** procede de una electrolisis de cloro-álcali y está impurificado con el 0,2 % en volumen de oxígeno. Para la preparación de fosgeno se alimenta a **H** de nuevo el flujo de CO **E5** con un 0,1 % en volumen de oxígeno como componente secundario. Para hacer reaccionar todo el cloro en la preparación de fosgeno, está presente CO en un exceso estequiométrico al 6 % en la entrada del reactor **H**. Dado que se reconduce una parte del flujo de gas **P17a** separado detrás del reactor **H** en la etapa de condensación **I1**, debe proporcionarse con **E5** tan sólo
55 aproximadamente el 95,4 % del CO necesario. Con ello es el flujo de CO alimentado **E5** más pequeño que en el

- ejemplo 1. El oxígeno contenido en **E5**, **E6** y **P9** se hace reaccionar en una reacción secundaria con una parte del CO para dar dióxido de carbono. El flujo **P15** comprende el fosgeno generado en **H** y se enfría en un condensador **I1** con 160 kPa hasta -25 °C, condensándose el 99,8 % del fosgeno generado en **H** y una parte del dióxido de carbono y abandonando el condensador como flujo **P16** con aproximadamente el 1,3 % en masa de CO₂. La proporción de CO₂ es más alta que en el ejemplo 1, ya que con la reconducción al reactor **H** se reconduce igualmente CO₂ y se concentra así. En **P16** están disueltas trazas de CO. La fase gaseosa que queda con el fosgeno residual, el CO y otros compuestos inertes y componentes secundarios se extrae como flujo de gas **P17a**. **P17a** se divide en **I2**, el 10 % se descarga como flujo **P17**, el resto se reconduce como flujo **P17b** al reactor **H**. De esta manera se separa en este caso el resto del dióxido de carbono que va a descargarse.
- 5
- 10 **Ejemplo 3 (ejemplo de comparación)**
- La base de la simulación es la figura 4.
- El ejemplo 3 contiene las mismas etapas que el ejemplo 1, sin embargo **E** está realizada ahora como columna de destilación para liberar el cloro líquido separado de CO₂ y oxígeno disuelto.
- 15 Las etapas **A**, **B1**, **B2**, **B3** y **B4** se hacen reaccionar tal y como se describen en el ejemplo 1. El HCl abandona el absorbedor **B2** en forma de gas con el flujo **P3b**. **P3b** contiene entre otras cosas aún aproximadamente el 0,22 % en volumen de fosgeno, aproximadamente el 1,2 % en volumen de N₂ procedente de inertizaciones o mantenimientos de la presión así como trazas del disolvente ODB. Su contenido en CO₂ y CO es con el 0,15 % en volumen de (CO₂) y el 0,03 % en volumen de (CO) mucho más bajo que en el ejemplo 1, dado que mediante la destilación del cloro líquido con el flujo **P9** no se conduce esencialmente CO₂ ni oxígeno a la etapa de preparación de fosgeno **H**.
- 20 El flujo de gas **P3b** se comprime en un compresor **B3** hasta 600 kPa y como flujo **P3c** se conduce a la etapa de purificación **B4**.
- Del flujo **P3c** se separa en la etapa de purificación **B4** principalmente el disolvente ODB mediante adsorción en carbón activo y se proporciona un flujo de gas de HCl purificado **P3**. A continuación se añade mediante mezclado un reflujo **P4** que contiene oxígeno, de modo que se ajusta en el flujo **P5** una proporción molar de HCl/O₂ = 2.
- 25 Las etapas **C1**, **C2**, **D1**, **D2** y **D3** se hacen funcionar igualmente tal como se ha descrito en el ejemplo 1.
- La etapa **E** está configurada ahora como columna de destilación. Ésta está constituida por un condensador de cabeza **E(V)1**, las etapas de destilación **E(V)2**, en las que se conduce el flujo **P8**, y el evaporador de fondo **E(V)3**. En el condensador de cabeza **E(V)1** se enfría hasta -40 °C, el evaporador de fondo **E(V)3** evapora aproximadamente 1/3 de la cantidad del flujo **P8** alimentado. Con ello resulta un flujo de fondo **P9**, en el que se separa el 99,7 % del cloro generado en **C2**. En **P9** tan sólo está contenido el 0,17 % en masa de CO₂ y ya no está contenido oxígeno.
- 30 El flujo de gas **P10** que queda abandona la columna de destilación **E** en el condensador de cabeza **E(V)1** y de nuevo se descarga parcialmente como en el ejemplo 1. Mediante esto se separa ahora aproximadamente el 70 % del CO₂ que va a descargarse, dado que mediante la destilación apenas se separa CO₂ con el cloro líquido y se enriquece por tanto en la reconducción.
- 35 El tratamiento de la descarga en **F** y del flujo de gas que queda en la etapa **J** opcional así como su mezclado posterior con oxígeno fresco **E4** y reconducción como flujo **P4** que contiene oxígeno en el flujo de gas de HCl purificado **P3** se realiza tal como se ha descrito en el ejemplo 1.
- El flujo de condensado **P9** se evapora tal como en el ejemplo 1 en un evaporador **G** y se conduce al reactor **H**. El flujo de cloro adicional **E6** procede de una electrolisis de cloro-álcali y está impurificado con el 0,2 % en volumen de oxígeno. Para la preparación de fosgeno se alimenta a **H** de nuevo el flujo de CO **E5** con el 0,1 % en volumen de oxígeno como componente secundario. Para hacer reaccionar todo el cloro en la preparación de fosgeno, está presente CO en el exceso estequiométrico al 6 % en la entrada del reactor **H**.
- 40 El oxígeno contenido en **E5** y **E6** se hace reaccionar en una reacción secundaria con una parte del CO para dar dióxido de carbono. El flujo **P15** comprende el fosgeno generado en **H** y se enfría en el condensador **I1** con 160 kPa hasta -25 °C, condensándose el 99 % del fosgeno generado en **H** y una parte del dióxido de carbono y abandonando el condensador como flujo **P16** con aproximadamente el 0,13 % en masa de CO₂. En **P16** están disueltas igualmente trazas de CO. La fase gaseosa que queda con el fosgeno residual, el CO y otros compuestos inertes y componentes secundarios se descarga como flujo de gas **P17**. De esta manera se separa en este caso el resto del dióxido de carbono que va a descargarse. El siguiente resumen compara los resultados de simulación esenciales entre sí.
- 45
- 50

	Ejemplo 1 (Figura 2)	Ejemplo 2 (Figura 3)	Ejemplo 3 (Figura 4)
Proporción de la descarga de CO ₂ a través del tratamiento de gas de escape F (flujo P11) en la descarga total de CO ₂	9 %	18 %	70 %
Proporción de la descarga de CO ₂ a través del dispositivo separador I (flujo P17) en la descarga total de CO ₂	91 %	52 %	30 %
Proporción de la descarga de CO ₂ a través del gas de HCl descargado (flujo P3d) en la descarga total de CO ₂	-	30 %	-
Consumo de NaOH (flujo E3) en el tratamiento de gas de escape F en comparación con el ejemplo 3	33 %	41 %	100 %
Potencia de enfriamiento en el dispositivo separador E para la condensación del cloro en comparación con el ejemplo 3	74 %	70 %	100 %

5 Tal como puede deducirse del resumen, se reduce considerablemente con el procedimiento de acuerdo con la invención el consumo de NaOH. Además se requiere también poca potencia de enfriamiento para separar el cloro, dado que en la columna de destilación del ejemplo 3 debe condensarse adicionalmente el cloro evaporado en el fondo con el CO₂ expulsado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un isocianato, que comprende las etapas de

(i) hacer reaccionar un flujo **E1** que contiene una amina primaria con un flujo **P16** que contiene fosgeno con formación de un flujo de producto **P1**, que comprende el isocianato deseado, cloruro de hidrógeno, fosgeno que

5 no ha reaccionado y óxidos de carbono,

(ii) separar el flujo de producto **P1** en un flujo de producto líquido **P2** que comprende el isocianato y un flujo de producto gaseoso **P3** que comprende cloruro de hidrógeno, fosgeno que no ha reaccionado y óxidos de carbono,

(iii) mezclar el flujo de producto **P3** que comprende cloruro de hidrógeno, fosgeno que no ha reaccionado y

10 óxidos de carbono con un flujo de producto gaseoso **P4** que comprende oxígeno con formación de un flujo mixto gaseoso **P5**,

(iv) oxidar el flujo mixto gaseoso **P5** en un catalizador con formación de un flujo de producto gaseoso **P6**, que comprende cloruro de hidrógeno, dióxido de carbono, oxígeno en exceso, cloro y agua,

(v) separar parcial a completamente el cloruro de hidrógeno y el agua de **P6** como flujo **P7** que contiene ácido clorhídrico con formación de un flujo de producto **P8** con cantidad reducida de cloruro de hidrógeno y agua,

(vi) separar el flujo de producto **P8** en un flujo de producto líquido **P9** rico en cloro, que comprende cloro, dióxido de carbono y oxígeno, y en un flujo de producto gaseoso **P10** con baja cantidad de cloro, que comprende la

15 cantidad residual del cloro no contenido en **P9** procedente de **P8** así como dióxido de carbono y oxígeno,

(vii) dividir el flujo de producto gaseoso **P10** en un flujo de purga gaseoso **P11** y en un flujo de producto gaseoso **P12**,

(viii) tratar el flujo de purga **P11** con una base acuosa **E3** con formación de un flujo de purga gaseoso **P13** y de un flujo de agua residual líquido **P14**,

(ix) mezclar el flujo gaseoso **P12** con un flujo gaseoso **E4** que comprende oxígeno con formación del flujo de producto gaseoso **P4** que comprende oxígeno, que se usa en la etapa (iii),

(x) evaporar el flujo de producto líquido **P9** rico en cloro, mezclar el flujo de producto gaseoso rico en cloro así

25 obtenido con monóxido de carbono **E5** y con cloro **E6** y hacer reaccionar la mezcla así obtenida para dar un flujo de producto gaseoso **P15** que comprende fosgeno y óxidos de carbono,

(xi) separar el flujo de producto gaseoso **P15** en un dispositivo separador **I** en un flujo de producto **P16** rico en fosgeno, que se usa en la etapa (i) y comprende fosgeno y óxidos de carbono, y en un flujo de purga **P17** con

30 baja cantidad en fosgeno, que comprende la cantidad residual del fosgeno no contenido en **P16** procedente de **P15** así como óxidos de carbono,

en el que

en la etapa (vi) se realiza la separación del flujo de producto **P8** en un flujo de producto líquido **P9** rico en cloro y en un flujo de producto gaseoso **P10** con baja cantidad de cloro mediante enfriamiento de **P8** hasta una temperatura de -10 °C a -80 °C bajo una presión absoluta de 100 kPa a 3000 kPa sin destilación posterior.

35 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (xi) se descarga del 35 % al 99 % del dióxido de carbono que va a descargarse en total a través del flujo de purga **P17**.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que en la etapa (ii) se divide **P1** en el flujo de producto líquido **P2** que comprende el isocianato y un flujo gaseoso, descargándose una parte del flujo gaseoso así obtenido y conduciéndose a un absorbedor de cloruro de hidrógeno, y tratándose adicionalmente el flujo gaseoso

40 que queda como flujo **P3** en la etapa (iii).

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la etapa (v) se realiza la separación de parcial a completa del cloruro de hidrógeno y del agua de **P6** mediante tratamiento de **P6** con un agente de absorción seleccionado de agua o ácido clorhídrico a del 1 al 20 %.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la etapa (vii) se realiza la división del flujo de producto gaseoso **P10** en un flujo de purga gaseoso **P11** y en un flujo de producto gaseoso **P12** en una proporción en masa promediada en el tiempo **P12** : **P11** de 100 : 1 a 5 : 1.

45

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la etapa (viii) se usa como base acuosa **E3** una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que se conduce el flujo de producto gaseoso **P12** por un lavado, en el que se lava el gas y sólo después de esto se mezcla en la etapa (ix) con un flujo gaseoso **E4** que comprende oxígeno.

50

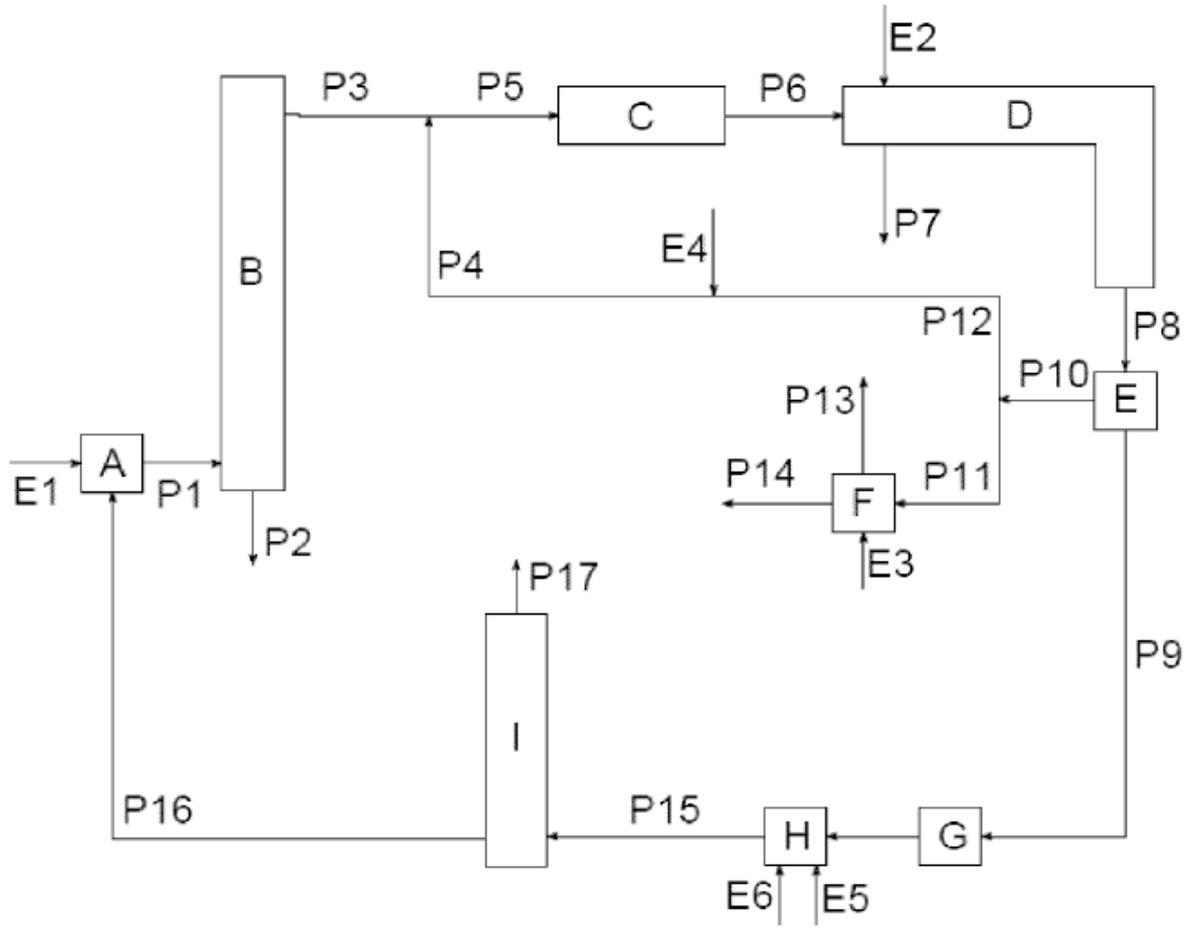


Fig. 1

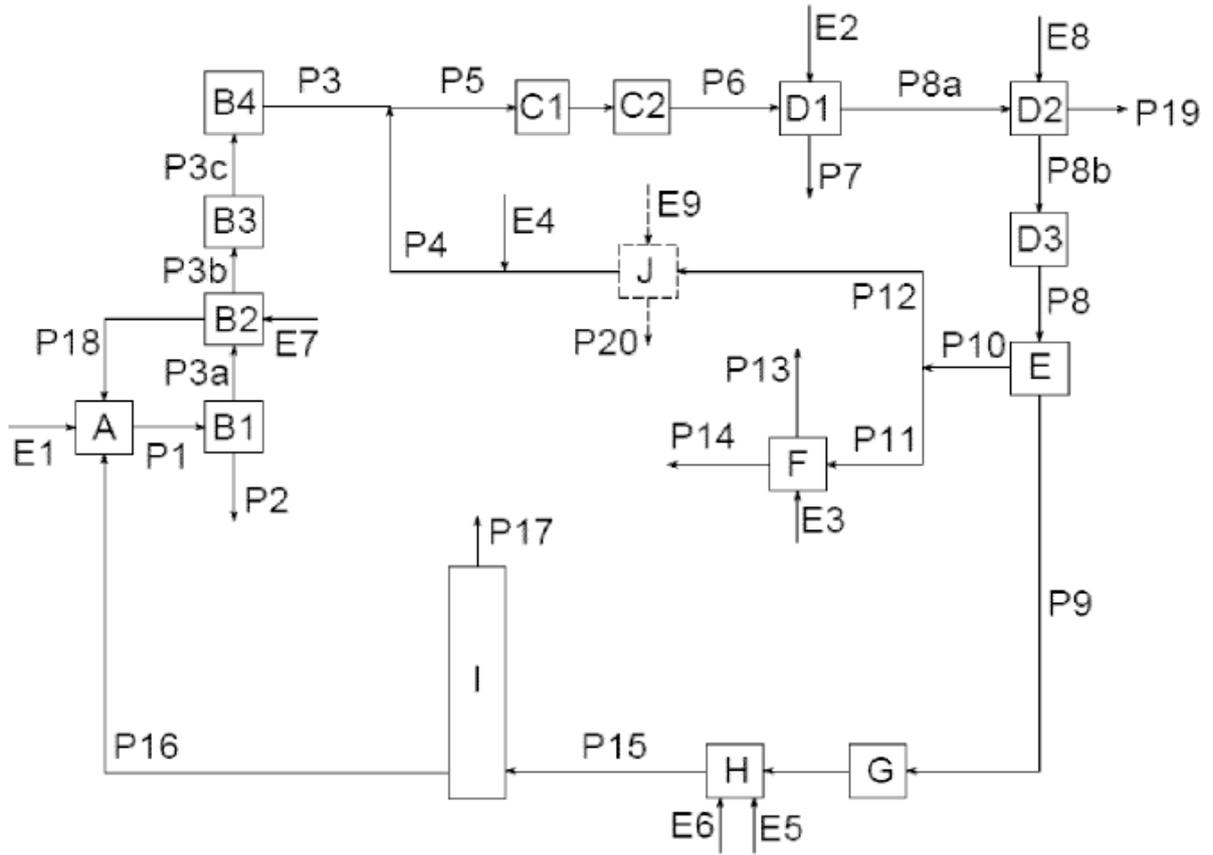


Fig. 2

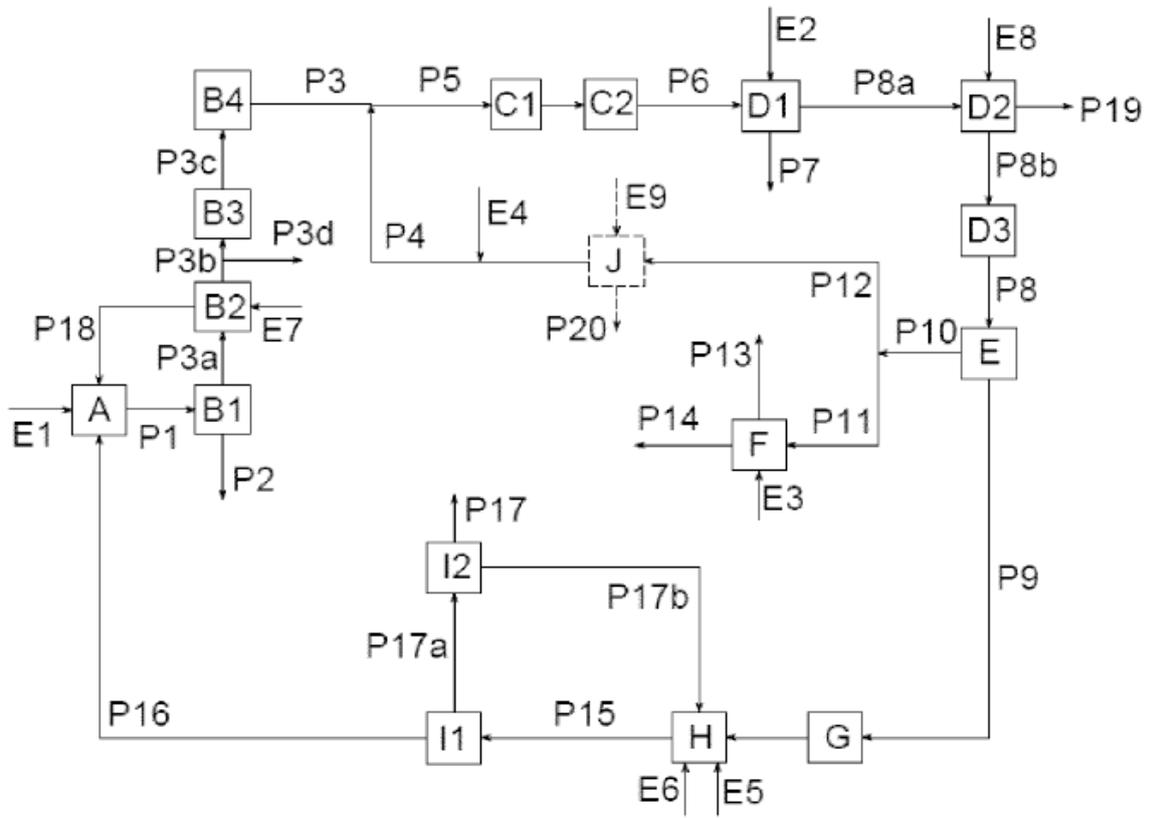


Fig. 3

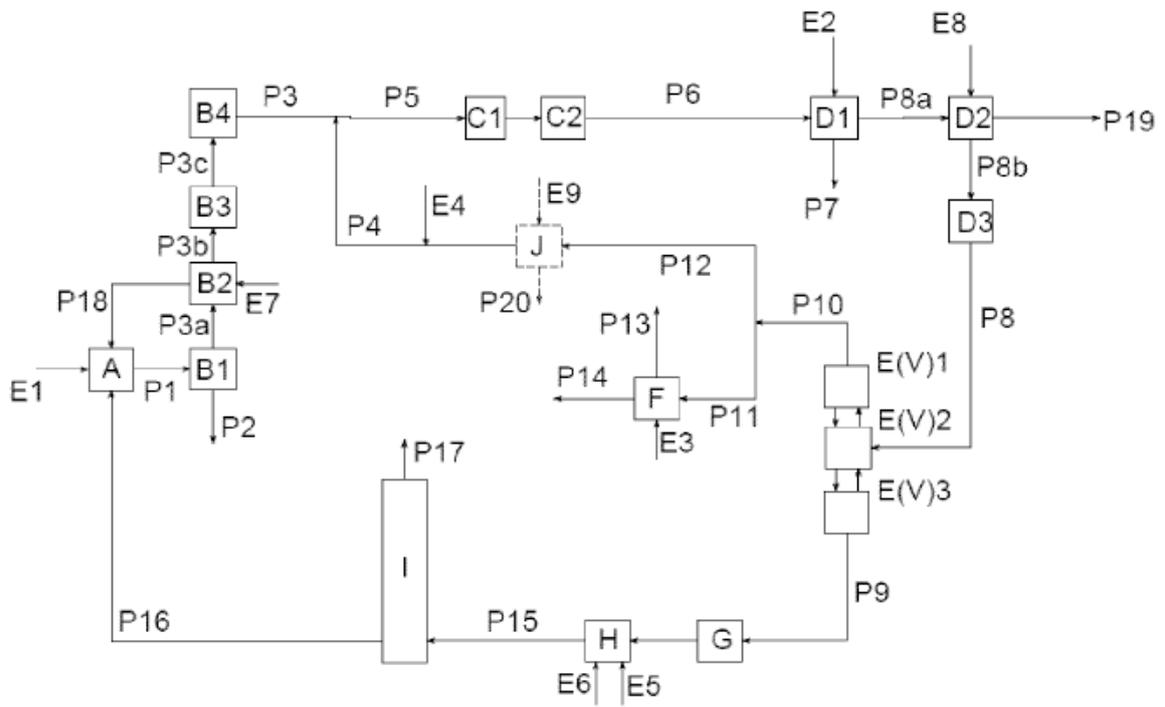


Fig. 4