

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 378**

51 Int. Cl.:

C01B 7/04 (2006.01)

C25B 1/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2007 PCT/EP2007/004147**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2007 WO07134726**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2007 E 07725069 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 2024280**

54 Título: **Procedimiento para la producción de cloro a partir de cloruro de hidrógeno y oxígeno**

30 Prioridad:

18.05.2006 DE 102006023261

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

24.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WEBER, RAINER;
KINTRUP, JÜRGEN;
BULAN, ANDREAS y
KÄMPER, FRIEDHELM**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 744 378 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 producción de cloro a partir de cloruro de hidrógeno y oxígeno

5 La invención parte del procedimiento conocido para la preparación de cloro mediante reacción térmica de cloruro de hidrógeno con oxígeno usando catalizadores, en el que la mezcla de gas que se produce durante la reacción, que está constituida al menos por los productos objetivo cloro y agua, cloruro de hidrógeno que no ha reaccionado y oxígeno así como otras partes constituyentes secundarias tal como dióxido de carbono y nitrógeno, se enfría para la condensación de ácido clorhídrico, el ácido clorhídrico líquido producido se separa de la mezclas de gas, los restos de agua que queda en la mezcla de gas se separan en particular mediante lavado con ácido sulfúrico concentrado. La invención se refiere especialmente a la combinación con procedimientos de oxidación de HCl electroquímicos.

10 En la preparación de una multiplicidad de reacciones químicas con cloro y o fosgeno, por ejemplo la preparación de isocianatos o la cloración de compuestos aromáticos, se produce como producto secundario cloruro de hidrógeno. Este cloruro de hidrógeno puede transformarse mediante electrolisis o mediante oxidación con oxígeno de nuevo en cloro, que se usa de nuevo en las reacciones químicas. La oxidación de cloruro de hidrógeno (HCl) para dar cloro (Cl₂) se realiza mediante reacción de cloruro de hidrógeno y oxígeno (O₂) de acuerdo con

15
$$4 \text{ HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ Cl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$$

La reacción puede realizarse en presencia de catalizadores a una temperatura de aprox. 250 a 450 °C. La presión de reacción habitual se encuentra en el intervalo de 100 a 1000 kPa. Se describen distintas formas de realización del procedimiento, que se conoce generalmente como procedimiento de Deacon: procedimiento de cloro Shell, procedimiento de cloro MT, procedimiento de cloro KEL, Carrier Catalyst Process y procedimiento de cloro Sumitomo.

20 Los catalizadores adecuados para el procedimiento de Deacon contienen compuestos de metales de transición tal como compuestos de cobre y de rutenio o también compuestos de otros metales nobles tal como oro y paladio. Tales catalizadores se describen por ejemplo en los documentos DE 1 567 788 A1, EP 251 731 A2, EP 936 184 A2, EP 761 593 A1, EP 711 599 A1 y DE 102 50 131 A1. Los catalizadores se han aplicado por regla general sobre un soporte. Estos soportes están constituidos por ejemplo por dióxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio u óxido de zirconio. Los procedimientos de Deacon se realizan por regla general en reactores de lecho fluidizado o reactores de lecho sólido, por ejemplo en reactores de haz tubular. El cloruro de hidrógeno se libera antes de la reacción de impurificaciones para evitar una intoxicación de los catalizadores usados.

30 Como alternativa a esto se conocen procedimientos en los que se activa la reacción de cloruro de hidrógeno con oxígeno no térmicamente. Tales procedimientos se han descrito en "W. Stiller, Nichtthermische aktivierte Chemie, Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, 1987, p. 33-34, p. 45-49, p. 122-124, p. 138-145". Se han divulgado formas de realización especiales por ejemplo en los documentos RU 2253607, JP-A-59073405, DD-A-88 309, SU 1801943 A1. Por reacciones activadas no térmicamente se entiende por ejemplo excitaciones de la reacción con los siguientes agentes o procedimientos:

- 35
- radiación rica en energía, por ejemplo radiación con láser, fuentes de radiación fotoquímicas, radiación UV, radiación de infrarrojo entre otros.
 - un plasma de baja temperatura, por ejemplo generado mediante descarga eléctrica
 - excitación con campo magnético
 - activación tribomecánica, por ejemplo excitación mediante ondas de choque
 - 40 - radiación ionizante, por ejemplo radiación gamma y de rayos X, rayos α y β de desintegraciones nucleares, electrones altamente energéticos, protones, neutrones e iones pesados
 - radiación de microonda

El oxígeno se usa tanto en la reacción térmica como también en la reacción activada no térmicamente de cloruro de hidrógeno con oxígeno por regla general como gas puro con un contenido en O₂ de > 98 % en volumen.

45 Todos los procedimientos conocidos tienen en común que durante la reacción de cloruro de hidrógeno con oxígeno se obtiene una mezcla de gas, que además del producto objetivo cloro contiene también agua, cloruro de hidrógeno que no ha reaccionado y oxígeno así como otras partes constituyentes secundarias tal como dióxido de carbono. Para la obtención de cloro puro se enfría la mezcla de gas de producto tras la reacción en tanto que condensen el agua de reacción y cloruro de hidrógeno en forma de ácido clorhídrico concentrado. El ácido clorhídrico producido se separa y la mezcla de reacción en forma de gas que queda se libera del agua residual mediante lavado con ácido sulfúrico u otros procedimientos tal como secado con zeolitas.

50

El ácido clorhídrico separado se alimenta preferentemente a una etapa de desorción, en la que se libera de nuevo cloruro de hidrógeno en forma de gas. Este cloruro de hidrógeno en forma de gas puede reconducirse parcialmente o preferentemente de manera completa a la reacción de cloruro de hidrógeno con oxígeno. El ácido clorhídrico diluido

que se produce en la etapa de desorción puede reconducirse a la etapa de condensación de ácido clorhídrico. En este caso sirve el ácido clorhídrico diluido como agente de absorción para el cloruro de hidrógeno en forma de gas que va a separarse. Un modo de proceder de este tipo se ha descrito por ejemplo en el documento DE 102 35 476 A1. Como alternativa a esto puede alimentarse el ácido clorhídrico separado también a otro aprovechamiento.

5 La mezcla de gas de reacción que contiene cloro liberada del agua residual se compacta a continuación, permaneciendo oxígeno y otras partes constituyentes gaseosas en la fase gaseosa y pudiéndose separar del cloro fluidificado. Los procedimientos de este tipo para la obtención de cloro puro a partir de mezclas de gas se han descrito por ejemplo en los documentos de solicitud de patente DE 195 35 716 A1 y DE 102 35 476 A1. El cloro purificado ahora se alimenta al uso, por ejemplo en la preparación de isocianatos.

10 Un inconveniente esencial de estos procedimientos es el gasto de energía comparativamente alto para la desorción de cloruro de hidrógeno del ácido clorhídrico que se produce durante la purificación del flujo de gas cloro tras la reacción. Otro aprovechamiento del ácido clorhídrico que se produce en otros procesos es para ello sin embargo por regla general no económico.

15 Se encontró ahora que los inconvenientes pueden superarse, cuando el ácido clorhídrico que se produce durante la purificación del flujo de gas cloro tras la reacción se alimenta a una oxidación electroquímica, en la que se oxida al menos una parte del ácido clorhídrico para dar cloro. El objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de cloro por medio de oxidación de múltiples etapas mediante

20 a) reacción térmica de cloruro de hidrógeno con oxígeno usando catalizadores, en el que la mezcla de gas que se produce en la reacción a), que está constituida por los productos objetivo cloro y agua, cloruro de hidrógeno que no ha reaccionado y oxígeno, así como otras partes constituyentes secundarias, en particular dióxido de carbono y nitrógeno,

b) se enfría para la condensación de ácido clorhídrico y

c) se separa la solución acuosa producida de cloruro de hidrógeno (ácido clorhídrico) de la mezcla de gas, caracterizado porque

25 d) el ácido clorhídrico separado se alimenta al menos parcialmente a una oxidación electroquímica, en la que se oxida al menos una parte del ácido clorhídrico acuoso para dar cloro, usándose como cátodo un electrodo de difusión de gas que reduce oxígeno, al que se alimenta oxígeno,

e) el gas cloro que se produce en la etapa d) se añade a la mezcla de gas que se produce en la etapa c),

30 f) se separan los restos de agua existentes en la mezcla de gas procedentes de las etapas c) y e), en particular mediante lavado con ácido sulfúrico,

g) la mezcla de gas rica en cloro producida se libera de oxígeno y eventualmente de partes constituyentes secundarias.

El procedimiento se realiza preferentemente de manera continua, dado que un funcionamiento discontinuo o semicontinuo igualmente posible es técnicamente algo más costoso que el procedimiento continuo.

35 En una realización preferente se separa cloruro de hidrógeno como ácido clorhídrico de acuerdo con las etapas b) y c) completamente de la mezcla de gas. De manera especialmente preferente se realiza la separación del cloruro de hidrógeno de la mezcla de gas de acuerdo con la etapa b) y c) mediante lavado adicional de la mezcla de gas con agua o ácido clorhídrico diluido, en particular con agua.

40 La oxidación electroquímica del ácido clorhídrico de acuerdo con la etapa d) puede realizarse según el procedimiento de membrana o según el procedimiento de diafragma, en particular en una celda electrolítica de dos cámaras, que consta de cámara anódica y cámara catódica, o en particular en una célula de electrolisis de tres cámaras, que consta de cámara anódica, cámara catódica y una cámara de electrolito entre la cámara anódica y la cámara catódica. Preferentemente, se selecciona una celda electrolítica de dos cámaras.

45 Durante el procedimiento de membrana, la cámara anódica está separada de la cámara catódica por una membrana de intercambiador iónico (a continuación, también denominada de manera simplificada membrana), en particular una membrana de intercambiador catiónico, en el procedimiento de diafragma se separa la cámara catódica y la cámara anódica por un diafragma. La distancia de los electrodos (ánodo y cátodo) desde el diafragma o bien la membrana asciende preferentemente a de 0 a 3 mm, de manera especialmente preferente de 0 a 2 mm. Pueden obtenerse comercialmente membranas de intercambiador iónico adecuadas, por ejemplo, membranas de intercambiador iónico de una sola capa con grupos de ácido sulfónico. Por ejemplo puede usarse una membrana del tipo Nafion® 324 o Nafion® 117 de la empresa DuPont.

50 Como diafragma puede usarse por ejemplo un diafragma tejido de acuerdo con el documento DE 3 321 159 A1. Para el tejido pueden usarse hilos de plástico. Así pueden usarse por ejemplo tejidos de poli(cloruro de vinilo) (PVC) o poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) o también de tejidos mixtos con hilos de PVC y PVDF. Los hilos de urdimbre o de

trama pueden estar constituidos a este respecto además de hilos de monofilamentos por hilos de múltiples filamentos, tal como se describe en el documento DE 3 321 159 A. Tras el tejido del diafragma puede compactarse el tejido con el fin de optimizar la permeabilidad a gases, por ejemplo mediante calandrado.

5 Durante la electrolisis de ácido clorhídrico según el procedimiento de diafragma o el procedimiento de membrana pueden usarse electrodos que se basan en grafito, estando constituido el ánodo y/o el cátodo preferentemente de manera esencial por grafito. De manera especialmente preferente se usan electrodos bipolares de grafito. Una realización especialmente ventajosa de los cátodos consiste en que en particular los cátodos sin embargo también los ánodos de grafito están dotados de un revestimiento que contiene metal noble, por ejemplo iridio, por ejemplo de acuerdo con el documento DE 4417744 A1.

10 Los ánodos de grafito presentan en particular una forma geométrica, tal como se conoce, por ejemplo, por el documento DE 3 041 897 A. Los cátodos presentan preferentemente una estructura similar a los ánodos. La forma del ánodo y/o cátodo presenta ranuras, estrías, muescas, cavidades o similares preferentemente dispuestas de manera vertical. Estas ranuras sirven esencialmente para desviar hacia arriba el gas que se forma durante la electrolisis, es decir cloro e hidrógeno, de la hendidura estrecha entre el respectivo electrodo y el diafragma o bien la membrana. De manera especialmente preferente tienen las ranuras una profundidad de 5 a 35 mm, de manera muy especialmente preferente de 15 a 25 mm y una anchura de preferentemente 1 a 5 mm. Entre dos ranuras adyacentes, dispuestas esencialmente de manera paralela una con respecto a otra asciende la distancia preferentemente a de 4 a 6 mm. En otra forma de realización posible de las ranuras varían la profundidad y/o la anchura de las ranuras a lo largo de su longitud. Así puede ascender la profundidad de las ranuras a de 12 a 15 mm en el extremo inferior de las ranuras y a de 20 a 30 mm en el extremo superior de las ranuras.

El ácido clorhídrico se usa en un procedimiento de diafragma preferente como electrolito tanto en la cámara de ánodo como también en la cámara de cátodo. Durante la electrolisis se genera cloro en el ánodo, hidrógeno en el cátodo.

25 Un modo de funcionamiento preferente de la oxidación electroquímica de ácido clorhídrico, en la que se desarrolla catódicamente hidrógeno, consiste en que al ácido clorhídrico, que sirve como electrolito en la cámara de cátodo, se añaden iones metálicos del grupo de los metales de platino, preferentemente platino y/o paladio. Así pueden añadirse por ejemplo soluciones del ácido de hexacloroplatinato (IV) (H_2PtCl_6) o soluciones del tetracloropaladato de disodio (II) (Na_2PdCl_4) o también sus mezclas. La adición puede realizarse de manera continua o de manera discontinua. La adición de iones metálicos al ácido clorhídrico en la cámara de cátodo sirve para el mantenimiento de una tensión de electrolisis baja en el intervalo de 1,6 a 2,1 V, en comparación con de 2,2 a 2,3 V sin adición de iones metálicos, por ejemplo con 5 kA/m^2 y de 70 a 80 °C y un ácido clorhídrico preferentemente a del 15 % al 25 %, de manera especialmente preferente aproximadamente al 20 %. Según esto se añade una cantidad de iones metálicos, que es suficiente para mantener la tensión de electrolisis en el intervalo de 1,8 a 2,1. Esto significa que con tensión de electrolisis creciente durante el funcionamiento se eleva la adición de iones metálicos.

35 La electrolisis de acuerdo con la etapa d) se realiza preferentemente a una temperatura de 50 a 90 °C. La concentración de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno que va a usarse en la electrolisis asciende en general preferentemente a del 10 % al 25 % en peso. En el caso del procedimiento de diafragma se usa de manera especialmente preferente ácido clorhídrico de una concentración del 12 % al 20 % en peso. La electrolisis con diafragma puede realizarse con una presión absoluta de aprox. 100 kPa con consideración de una presión diferencial que ha de ajustarse aún eventualmente entre la cámara de ánodo y de cátodo o también con presión más alta de hasta 200 kPa. Generalmente son posibles presiones aún más altas, sin embargo requieren un gasto correspondientemente más alto en la construcción de la celda electrolítica. La presión diferencial entre la cámara de ánodo y la cámara de cátodo asciende preferentemente a de 0 a 1 kPa, de manera especialmente preferente de 0,1 a 0,2 kPa, de modo que debido a la presión más alta en el lado del ánodo llegan trazas del gas cloro formado a través del diafragma al lado de cátodo y por consiguiente puede mezclarse con el hidrógeno formado de manera catódica.

45 En una forma de realización alternativa se realiza la oxidación electroquímica de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno de acuerdo con la etapa d) según el procedimiento de membrana con un electrodo de difusión de gas como cátodo. A este respecto, la celda electrolítica puede contar tanto de dos como de tres cámaras, preferentemente sin embargo de dos cámaras. A la semicelda catódica se alimenta un gas que contiene oxígeno, por ejemplo oxígeno, aire o aire enriquecido con oxígeno. El oxígeno se reduce en el electrodo de difusión de gas, formándose agua. A la semicelda anódica se suministra la solución acuosa de cloruro de hidrógeno, oxidándose el cloruro de hidrógeno en el ánodo para dar lugar a cloro. La semicelda anódica y la semicelda catódica están separadas una de otra por una membrana de intercambiador catiónico. La electrolisis de ácido clorhídrico usando un electrodo de difusión de gas como cátodo se describe, por ejemplo, en el documento WO 00/73538 A1, por ejemplo un plástico estable frente al cloro. De manera especialmente preferente se basa el electrodo de difusión de gas al menos en un tejido eléctricamente conductor, trenzado, tejido de punto por trama, red o material no tejido de carbono, que está dispuesto entre una capa de catalizador que contiene carbono y una capa de difusión de gas.

60 La celda electrolítica puede constar o bien de un material no metálico de acuerdo con el documento DE 103 47 703 A1 o de un material metálico. Como material metálico para la celda electrolítica son apropiados, por ejemplo, especialmente titanio o aleación de titanio, como una aleación de titanio-paladio. A este respecto, las semicoquillas para las semiceldas anódicas y catódicas, el distribuidor de corriente y las alimentaciones de corriente están

elaboradas de titanio o una aleación de titanio.

El ánodo puede realizarse preferentemente de acuerdo con el documento DE 102 34 806 A1 con una construcción especial de evacuación de gas. A este respecto, el ánodo consta de metal, preferentemente de titanio con un recubrimiento de óxido de metal noble, por ejemplo, de óxido de rutenio. Además, el ánodo de manera especialmente preferente de titanio de acuerdo con el documento DE 102 00 072 A1 puede presentar una capa intermedia de carburo de titanio o boruro de titanio, que se aplica mediante proyección de plasma o a la llama sobre el ánodo de titanio antes de que se aplique el revestimiento de un óxido de metal noble. De acuerdo con el documento DE 102 34 806 A1, el ánodo metálico presenta en otra realización preferente aberturas para el paso del gas formado durante la electrolisis, presentando las aberturas preferentemente estructuras de guía que desvían el gas formado en el lado del ánodo metálico que se aleja de la membrana de intercambiador iónico. A este respecto, toda la superficie de sección transversal de las aberturas debería ascender a del 20 % al 70 % de la superficie por la que se forma la altura y anchura del ánodo. El ánodo metálico puede presentar además una sección transversal en forma de onda, en forma de zig-zag o en forma rectangular. A este respecto, la profundidad del ánodo debería ascender al menos a 1 mm. La relación de la superficie electroquímicamente activa del ánodo metálico respecto a la superficie por la que se forma la altura y anchura del electrodo metálico debería ascender al menos a 1,2. En una forma de realización especial, el ánodo metálico puede constar de dos metales desplegados adyacentes entre sí, estando estructurado más fino el metal desplegado orientado a la membrana de intercambiador iónico que el metal desplegado que se aleja de la membrana de intercambiador iónico. A este respecto, el metal desplegado estructurado más fino está laminado de manera plana y el metal desplegado estructurado de manera más gruesa está dispuesto de modo que las almas entrelazadas estén inclinadas hacia el cátodo y sirven como estructuras conductoras. Como alternativa, el ánodo también puede constar de un metal desplegado. En principio, el ánodo debería presentar una superficie libre del 15 al 70 %. El espesor de los metales desplegados ha de seleccionarse de modo que no se produzca ninguna resistencia adicional respecto a un electrolizador en el caso de una interconexión bipolar de las celdas electrolíticas individuales (elementos de celda). La resistencia eléctrica depende fundamentalmente del empalme eléctrico del ánodo como, por ejemplo, el número de elementos de conexión que van a alimentar de corriente entre el ánodo y la pared posterior de la semicelda anódica.

En el caso de la electrolisis mediante electrodo de difusión de gas, la cámara anódica y la cámara catódica pueden estar separadas por una membrana de intercambiador iónico de uso comercial. Por ejemplo, pueden usarse membranas de intercambiador iónico de la empresa DuPont del tipo Nafion® 324 o Nafion® 117. Preferentemente, se utiliza una membrana que, tal como se describe en el documento WO 05/12596 A1, presente una estructura superficial lisa en el lado orientado al electrodo de difusión de gas. La estructura de superficie lisa de la membrana permite que el electrodo de difusión de gas y la membrana estén en contacto uno con otro de manera que con una presión de 250 g/cm² y a una temperatura de 60 °C asciende la superficie de contacto a al menos el 50 % de la superficie geométrica de la membrana.

El distribuidor de corriente catódico sobre el que se aplica el electrodo de difusión de gas está realizado preferentemente de acuerdo con el documento DE 102 03 689 A1. Este presenta una superficie libre de menos del 65 %, pero más del 5 %. El grosor del distribuidor de corriente asciende al menos a 0,3 mm. Puede constar de un metal desplegado, red, tejido, espuma, material no tejido, chapa ranurada o placa perforada. Preferentemente, el distribuidor de corriente catódico consta de un metal desplegado con una longitud de malla de 4 a 8 mm, una anchura de malla de 3 a 5 mm, una anchura de alma de 0,4 a 1,8 mm y un grosor de 0,4 a 2 mm. Adicionalmente, el distribuidor de corriente catódico puede presentar un segundo metal desplegado como portador para el primer metal desplegado. El segundo metal desplegado como portador tiene preferentemente una longitud de malla de 10 a 40 mm, una anchura de malla de 5 a 15 mm, una anchura de alma de 2 a 5 mm así como un grosor de 0,8 a 4 mm. Como portador también puede utilizarse una red que posee preferentemente un grosor de alambre de 1 a 4 mm y una anchura de malla de 7 a 25 mm. Además, como portador puede utilizarse una chapa perforada o chapa ranurada que posee preferentemente una superficie abierta de menos del 60 % y un grosor de 1 a 4 mm. Como material para el distribuidor de corriente catódico puede utilizarse, por ejemplo, titanio o una aleación de titanio que contiene metal noble como, por ejemplo, titanio-paladio. Si el distribuidor de corriente es un metal desplegado, entonces este está preferentemente laminado.

Como electrodo de difusión de gas puede utilizarse un electrodo de difusión de gas de uso comercial que esté equipado con un catalizador adecuado. Los catalizadores adecuados contienen preferentemente de acuerdo con el documento WO 00/73538 A1 rodio y/o al menos un sulfuro de rodio o una mezcla de rodio y al menos un sulfuro de rodio. De acuerdo con el documento EP 931 857 A1 pueden usarse además rodio y/u óxido de rodio o sus mezclas. El electrodo de difusión de gas consta preferentemente de un tejido eléctricamente conductor, papel o material no tejido de carbono, estando provisto el tejido, papel o material no tejido sobre un lado de una capa de catalizador que contiene carbono y sobre el otro lado de una capa de difusión de gas. El catalizador se aplica preferentemente sobre un soporte, preferentemente de carbono, estando integradas partículas de politetrafluoroetileno que están acopladas a la estructura de soporte. La capa de difusión de gas consta preferentemente de carbono y partículas de politetrafluoroetileno, en las que, por ejemplo, la relación de carbono respecto a PTFE asciende a 50:50. El electrodo de difusión de gas puede disponerse por ejemplo de modo que éste no esté unido de manera fija con la membrana de intercambiador iónico. El empalme del electrodo de difusión de gas con el distribuidor de corriente y la membrana de intercambiador iónico se realiza preferentemente por contacto de prensa, es decir, el electrodo de difusión de gas, el distribuidor de corriente y la membrana se presionan unos contra otros. El electrodo de difusión de gas puede estar unido al colector de corriente de acuerdo con el documento DE 101 48 600 A1.

La electrolisis del ácido clorhídrico según el procedimiento de membrana con el electrodo de difusión de gas se realiza preferentemente a una temperatura de 40 a 70 °C. La concentración de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno en la cámara anódica asciende en particular a del 10 % al 20 % en peso, de manera especialmente preferente a del 12 % al 17 % en peso. La celda puede hacerse funcionar por ejemplo de modo que la presión en la cámara anódica sea mayor que la presión en la cámara catódica. Con ello, se presiona la membrana de intercambiador catiónico sobre el electrodo de difusión de gas y este a su vez sobre el distribuidor de corriente. Como alternativa, puede seleccionarse una construcción de la celda electrolítica que se describe en el documento DE 101 38 214 A1. El ánodo y/o el distribuidor de corriente están colocados elásticamente, por ejemplo, al estar unidos mediante resortes a la pared posterior de la respectiva "semicelda". Durante el ensamblaje de la celda se produce una denominada disposición «zero gap» (sin brechas) en la que el ánodo está en contacto directo con la membrana de intercambiador iónico, esta a su vez están en contacto directo con el electrodo de difusión de gas y este a su vez está en contacto directo con el distribuidor de corriente. El cojinete elástico provoca la compresión uno contra otro de ánodo, membrana, electrodo de difusión de gas y distribuidor de corriente.

En una forma de realización especialmente preferente del procedimiento de electrolisis, durante la puesta en marcha de la celda electrolítica de acuerdo con el documento DE 10 152 275 A1, el semielemento anódico se llena con un ácido clorhídrico a del 5 al 20 % en peso, conteniendo el ácido clorhídrico al menos 10 ppm de cloro libre y ascendiendo la concentración del ácido clorhídrico durante la puesta en servicio a más del 5 % en peso. El flujo volumétrico del clorhídrico por la cámara anódica, se ajusta de modo que al inicio de la electrolisis, el ácido clorhídrico fluye con una velocidad de 0,05 a 0,15 cm/s en la cámara anódica. La electrolisis se inicia con una densidad de corriente de 0,5 a 2 kA/m² y se aumenta en intervalos temporales de 5 a 25 minutos y respectivamente de 0,5 a 1,5 kA/m². Después de que se haya alcanzado una densidad de corriente predeterminada de preferentemente 4 a 7 kA/m², se ajusta el flujo volumétrico del ácido clorhídrico de modo que el ácido clorhídrico fluye en el semielemento anódico a una velocidad de 0,2 a 0,4 cm/s.

Una manera de funcionamiento especialmente ventajosa de la celda electrolítica puede realizarse de acuerdo con el documento DE 101 38 215 A1, según el cual la celda electrolítica se hace funcionar en la cámara catódica a una presión aumentada para la reducción de la tensión de celda. La presión diferencial entre la cámara anódica y la cámara catódica debería ascender de 0,01 a 1000 mbar y la presión de oxígeno en la cámara catódica debería ascender al menos a 1,05 bar absolutos.

En otra variante preferente del nuevo procedimiento se oxida el ácido clorhídrico en la etapa d) junto con cloruros alcalinos, en particular con cloruro de sodio en una electrolisis de cloruro alcalino anódica.

El procedimiento de la electrolisis de cloruro de sodio se describe a continuación en más detalle.

Habitualmente, para la electrolisis de soluciones que contienen cloruro de sodio se usan procedimientos de electrolisis con membrana (véase para ello Peter Schmittinger, CHLORINE, Wiley-VCH Verlag, 2000, página 77 y siguientes). En este sentido se usa una celda electrolítica dividida en dos, que está constituida por una cámara anódica con un ánodo y una cámara catódica con un cátodo. La cámara anódica y catódica se separan por una membrana de intercambiador iónico. En este caso pueden usarse membranas de intercambiador iónico habituales en el comercio tal como por ejemplo Nafion® 982 de la empresa DUPONT. En la cámara anódica, que está constituida por titanio o un titanio revestido con metal noble con un ánodo de titanio revestido con óxido de metal noble se introduce una solución que contiene cloruro de sodio con una concentración de cloruro de sodio habitualmente de aprox. 300 g/l. En el ánodo se oxida el ion cloruro para dar cloro, que se saca de la celda con la solución que contiene cloruro de sodio empobrecida (aprox. 200 g/l). Los iones sodio migran bajo la influencia del campo eléctrico por la membrana de intercambiador iónico hacia la cámara catódica. Durante esta migración lleva cada mol de sodio dependiendo de la membrana entre 3,5 y 4,5 mol de agua. Esto conduce a que el anolito se empobrezca en agua. A diferencia del anolito se consume agua en el lado del cátodo mediante la electrolisis de agua para dar iones hidróxido. El agua que llega al catolito con los iones sodio es suficiente para mantener la concentración de la solución de hidróxido de sodio en la salida en del 31-32 % en peso, aplicándose esto con una concentración de entrada de NaOH del 30 % y una densidad de corriente de 4 kA/m². En la cámara catódica se reduce agua de manera electroquímica, produciéndose iones hidróxido e hidrógeno.

Como cátodo se usa un electrodo de difusión de gas, en el que se hace reaccionar oxígeno con electrones para dar iones hidróxido, no produciéndose hidrógeno.

Con los iones sodio que llegan a la cámara catódica a través de la membrana de intercambiador iónico forman los iones hidróxido la solución de hidróxido de sodio. En la cámara catódica se alimenta habitualmente una solución de hidróxido de sodio con una concentración del 30 % en peso y se descarga una solución de hidróxido de sodio con una concentración del 31-32 % en peso.

Para alimentar cantidades máximas de soluciones que contienen cloruro de sodio de manera económica a la electrolisis de cloruro de sodio, es necesario que se eleve el transporte de agua a través de la membrana. Éste puede realizarse mediante elección de membranas adecuadas, tal como se han descrito por ejemplo en el documento US 4 025 405. El efecto de un transporte de agua elevado es que puede prescindirse de la adición de agua por el contrario habitual para el mantenimiento de la concentración de solución alcalina. De acuerdo con el documento US 4 025 405

están tomadas las condiciones de funcionamiento de la electrolisis de manera muy extensa, así se indica un intervalo de pH de 1 a 5, una temperatura de 35-100 °C y una concentración de cloruro de sodio de 100-325 g/l.

De acuerdo con el documento US 3 773 634, en el caso de alto rendimiento de corriente y alto transporte de agua por la membrana puede hacerse funcionar la electrolisis cuando se usa una concentración de solución alcalina del 31-43 % en peso, de manera especialmente preferente del 36-38 % en peso y una concentración de cloruro de sodio de 120-250 g/l.

Otra alternativa es el uso de un diseño de celda modificado de acuerdo con el documento EP 1 609 887. En este sentido se modifica la celda electrolítica de modo que aumenta la distancia entre membrana y ánodo, que habitualmente asciende a cero, es decir la membrana se encuentra en el ánodo. Esto tiene el inconveniente de que el aprovechamiento puede realizarse solo con el uso de una nueva celda electrolítica con diseño adaptado o la modificación de celdas electrolíticas existentes con respecto al nuevo diseño, que está unido a altas inversiones. Con instalaciones existentes no puede realizarse de manera económica este concepto de procedimiento.

Con la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se obtiene un gas cloro muy puro, que puede usarse sin problemas en síntesis química tal como por ejemplo la preparación de isocianatos.

Se prefiere además un procedimiento que está caracterizado porque el cloruro de hidrógeno usado como sustancia de partida para la primera oxidación a) es producto de un procedimiento de preparación de isocianatos y porque el gas cloro de la etapa g) purificado liberado de oxígeno y eventualmente de partes constituyentes secundarias se usa en la preparación de isocianatos, en particular se usa de nuevo como parte de un circuito de materia.

En una primera etapa de un procedimiento preferente, que tiene como objeto la integración del nuevo procedimiento de preparación de cloro combinado en una preparación de isocianato, se realiza la preparación de fosgeno mediante reacción de cloro con monóxido de carbono. la síntesis de fosgeno se conoce suficientemente y está representada, por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der industriellen Chemie, 3ª edición, volumen 13, página 494-500. A escala técnica, el fosgeno se prepara predominantemente por reacción de monóxido de carbono con cloro preferentemente sobre carbón activo como catalizador. La reacción en fase gaseosa fuertemente exotérmica se realiza normalmente a una temperatura de al menos 250 °C a como máximo 600 °C por regla general en reactores de haces de tubos. La evacuación del calor de reacción puede realizarse de distintas maneras, por ejemplo, por un medio de intercambio de calor líquido tal como se describe por ejemplo en el documento WO 03/072237 A1, o por refrigeración por evaporación a través de un circuito de refrigeración secundario con aprovechamiento simultáneo del calor de reacción para la generación de vapor, tal como se ha divulgado por ejemplo en el documento US-A 4764308.

A partir del fosgeno formado en la primera etapa se forma mediante reacción con al menos una amina orgánica o una mezcla de dos o más aminas en una etapa de procedimiento siguiente al menos un isocianato. Esta segunda etapa de procedimiento se designa a continuación también como fosgenación. La reacción se realiza formando cloruro de hidrógeno como subproducto, que se produce como mezcla con el isocianato.

La síntesis de isocianatos se conoce básicamente también por el estado de la técnica, usándose por regla general fosgeno en un exceso estequiométrico, con respecto a la amina. Habitualmente, la fosgenación tiene lugar en la fase líquida, pudiendo estar disueltos el fosgeno y la amina en un disolvente. Los disolventes preferentes para la fosgenación son hidrocarburos aromáticos clorados, tal como clorobenceno, o-diclorobenceno, p-diclorobenceno, triclorobencenos, los correspondientes clorotoluenos o cloroxilenos, cloroetilbenceno, monoclorodifenilo, cloruro de α -o β -naftilo, benzoato de etilo, ftalato de dialquilo, ftalato de diisodietilo, tolueno y xilenos. Otros ejemplos de disolventes adecuados se conocen básicamente por el estado de la técnica. Tal como se conoce además por el estado de la técnica, por ejemplo según el documento WO 96/16028, puede actuar como disolvente para fosgeno también el propio isocianato formado. En otra forma de realización preferente tiene lugar la fosgenación, en particular de diaminas aromáticas y alifáticas adecuadas, en la fase gaseosa, es decir por encima del punto de ebullición de la amina. La fosgenación en fase gaseosa está descrita, por ejemplo, en el documento EP 570 799 A1. Las ventajas de este procedimiento en comparación con la fosgenación en fase líquida por lo demás habitual se encuentran en el ahorro de energía, de manera condicionada mediante la minimización de un circuito de disolvente y fosgeno costoso.

Como aminas orgánicas son adecuadas en principio todas las aminas primarias con uno o varios grupos amino primarios, que pueden reaccionar con fosgeno con formación de uno o varios isocianatos con uno o varios grupos isocianato. Las aminas presentan al menos uno, preferentemente dos, o eventualmente tres y más grupos amino primarios. Así se tienen en cuenta como aminas primarias orgánicas aminas alifáticas, cicloalifáticas, alifática-aromáticas, aromáticas, di- y/o poliaminas, tal como anilina, fenilaminas sustituidas con halógeno, por ejemplo 4-clorofenilamina, 1,6-diaminohexano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-amino-ciclohexano, 2,4-, 2,6-diaminotolueno o sus mezclas, 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-difenilmetanodiamina o sus mezclas, tal como también derivados isoméricos, oligoméricos o poliméricos de peso molecular más alto de las aminas y poliaminas mencionadas. Otras posibles aminas se conocen básicamente por el estado de la técnica. Las aminas preferentes para la presente invención son las aminas de la serie de difenilmetanodiamina (aminas monoméricas, oligoméricas y poliméricas), 2,4-, 2,6-diaminotolueno, isoforondiamina y hexametildiamina. Durante la fosgenación se obtienen los correspondientes isocianatos diisocianatodifenilmetano (MDI), derivados monoméricos, oligoméricos y poliméricos), toluilendiisocianato (TDI), hexametildiisocianato (HDI) e isoforondiisocianato (IPDI).

Las aminas pueden hacerse reaccionar con fosgeno en una reacción de una etapa o de dos etapas o eventualmente de varias etapas. A este respecto es posible un modo de funcionamiento continuo como también discontinuo.

5 Si se selecciona una fosgenación de una etapa en la fase gaseosa, entonces se realiza la reacción por encima de la temperatura de ebullición de la amina preferentemente en el intervalo de un tiempo de contacto promedio de 0,5 a 5 s y a una temperatura de 200 a 600 °C.

10 La fosgenación en la fase líquida se realiza habitualmente a una temperatura de 20 a 240 °C y una presión de 100 a aprox. 5000 kPa. La fosgenación en la fase líquida puede llevarse a cabo en uno o varios pasos, pudiéndose usar fosgeno en exceso estequiométrico. A este respecto se combinan la solución de amina y la solución de fosgeno a través de un elemento de mezcla estático y a continuación se conducen por ejemplo de abajo arriba por una o varias torres de reacción, donde la mezcla reacciona para dar el isocianato deseado. Además de columnas de reacción que están provistas de elementos de mezcla adecuados, también pueden utilizarse depósitos de reacción con un dispositivo de agitación. Aparte de elementos de mezcla estáticos, también pueden usarse elementos de mezcla dinámicos. Por el estado de la técnica se conocen básicamente elementos de mezcla estáticos y dinámicos adecuados.

15 Por regla general se realiza la preparación de isocianato en fase líquida continua en escala industrial en dos etapas. A este respecto se forma en la primera etapa en general a una temperatura de como máximo 220 °C, preferentemente de como máximo 160 °C a partir de amina y fosgeno el cloruro de carbamoilo así como a partir de amina y cloruro de hidrógeno disociado clorhidrato de amina. Esta primera etapa es fuertemente exotérmica. En la segunda etapa se disocia tanto el cloruro de carbamoilo para dar isocianato y cloruro de hidrógeno como también el clorhidrato de amina para dar el cloruro de carbamoilo. La segunda etapa se realiza por regla general a una temperatura de al menos 90 °C, preferentemente de 100 a 240 °C.

25 Tras la fosgenación se realiza en una tercera etapa la separación de los isocianatos formados durante la fosgenación. Esto se realiza debido a que en primer lugar se separa la mezcla de reacción de la fosgenación en una corriente de producto líquida y en una gaseosa de una manera conocida básicamente por el experto. La corriente de producto líquida contiene fundamentalmente el isocianato o bien mezcla de isocianatos, el disolvente así como una pequeña parte de fosgeno que no ha reaccionado. La corriente de producto gaseoso consta fundamentalmente de gas de cloruro de hidrógeno, fosgeno en exceso estequiométrico, así como mínimas cantidades de disolvente y gases inertes, como, por ejemplo, nitrógeno y monóxido de carbono. Además se alimenta la corriente de líquido a continuación a un procesamiento, preferentemente un procesamiento destilativo, separándose sucesivamente fosgeno así como el disolvente para la fosgenación. Dado el caso se realiza además otro procesamiento de los isocianatos formados. Esto sucede, por ejemplo, fraccionándose el producto de isocianato obtenido de manera conocida por el experto.

35 El cloruro de hidrógeno obtenido en la reacción de fosgeno con una amina orgánica contiene en general partes constituyentes secundarias orgánicas, que pueden perturbar tanto en la oxidación de HCl térmicamente catalizada o activada no térmicamente como también en la oxidación electroquímica de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno de acuerdo con la etapa (c). A estas partes constituyentes orgánicas pertenecen por ejemplo los disolventes usados durante la preparación de isocianato tal como clorobenceno, o-diclorobenceno o p-diclorobenceno. Si durante la electrolisis se utiliza un electrodo de difusión de gas como cátodo, entonces el catalizador del electrodo de difusión de gas también puede desactivarse por las impurezas orgánicas. Aparte de eso, estas impurezas pueden depositarse sobre el colector de corriente y, con ello, empeorar el contacto entre el electrodo de difusión de gas y el colector de corriente, lo cual tiene como consecuencia un aumento de la tensión indeseado. Si para la electrolisis del ácido clorhídrico se utiliza el procedimiento de diagrama, entonces, las partes constituyentes orgánicas mencionadas pueden depositarse sobre los electrodos de grafito y/o el diagrama y con ello, aumentar asimismo la tensión de electrolisis.

45 Correspondientemente, en otra etapa de procedimiento se realiza la separación del cloruro de hidrógeno generado durante la fosgenación de la corriente de producto gaseosa. La corriente de producto gaseosa que se obtiene durante la separación del isocianato, se trata de modo que el fosgeno pueda alimentarse de nuevo a la fosgenación y el cloruro de hidrógeno a una oxidación electroquímica.

50 La separación del cloruro de hidrógeno se realiza en primer lugar preferentemente, al separarse fosgeno de la corriente de producto gaseosa. La separación del fosgeno se logra por licuefacción de fosgeno, por ejemplo, en uno o varios condensadores conectados en serie. La licuefacción se realiza preferentemente a una temperatura en el intervalo de -15 a -40 °C dependiendo del disolvente usado. Por esta ultracongelación pueden eliminarse además partes de los restos de disolvente de la corriente de producto gaseosa.

55 De manera adicional o alternativa, el fosgeno puede separarse por lavado de la corriente de gas en una o varias etapas con un disolvente frío o una mezcla de disolvente y fosgeno. Como disolventes adecuados para ello se usan, por ejemplo, los disolventes clorobenceno y o-diclorobenceno ya usados en la fosgenación. La temperatura del disolvente o de la mezcla de disolvente y fosgeno se encuentra por ello en el intervalo de -15 a -46 °C.

El fosgeno separado de la corriente de producto gaseosa puede suministrarse a su vez a la fosgenación. El cloruro de hidrógeno obtenido tras la separación del fosgeno y una parte del resto de disolvente puede contener además de los gases inertes tal como nitrógeno y monóxido de carbono aún del 0,1 % al 1 % en peso de disolvente y del 0,1 % al 2

% en peso de fosgeno.

Dado el caso, se realiza a continuación una purificación del cloruro de hidrógeno, para reducir la proporción de trazas de disolvente. Esto puede realizarse, por ejemplo, mediante separación por congelación, al conducirse el cloruro de hidrógeno, por ejemplo, por una o varias trampas de enfriamiento dependiendo de las propiedades físicas del disolvente.

En una forma de realización especialmente preferente de la purificación prevista dado el caso del cloruro de hidrógeno se hace circular la corriente de cloruro de hidrógeno por dos intercambiadores de calor conectados en serie, separándose por congelación el disolvente que va a separarse dependiendo del punto de solidificación, por ejemplo, a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los intercambiadores de calor se hacen funcionar preferentemente de maneja alterna, descongelando la corriente de gas el disolvente congelado previamente en el intercambiador de calor por el que ha circulado respectivamente en primer lugar. El disolvente puede usarse a su vez para la preparación de una solución de fosgeno. En el segundo intercambiador de calor posconectado, que está solicitado con un medio portador de calor habitual para máquinas de frío, por ejemplo un compuesto de la serie de los Frigen, el gas se refrigera por debajo del punto de solidificación del disolvente, de manera que este se cristaliza. Tras concluir el proceso de descongelación y de cristalización, se conmutan la corriente de gas y la corriente de refrigerante, de manera que se invierte la función del intercambiador de calor. La corriente de gas que contiene cloruro de hidrógeno puede empobrecerse de esta manera hasta preferentemente como máximo 500 ppm, de manera especialmente preferente como máximo 50 ppm, de manera muy especialmente preferente hasta como máximo 20 ppm de contenido en disolvente.

Como alternativa, la purificación del cloruro de hidrógeno puede realizarse preferentemente en dos intercambiadores de calor conectados en serie, por ejemplo, de acuerdo con el documento US-A-6 719 957. Preferentemente se compacta a este respecto el cloruro de hidrógeno hasta una presión de 500 a 2000 kPa, preferentemente de 1000 a 1500 kPa, y el cloruro de hidrógeno gaseoso comprimido se alimenta con una temperatura de 20 a 60 $^{\circ}\text{C}$, preferentemente de 30 a 50 $^{\circ}\text{C}$, a un primer intercambiador de calor. En este, el cloruro de hidrógeno se refrigera con un cloruro de hidrógeno frío a una temperatura de -10 a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, que proviene de un segundo intercambiador de calor. A este respecto, se condensan componentes orgánicos que pueden suministrarse a una eliminación o reciclaje. El cloruro de hidrógeno conducido al primer intercambiador de calor abandona este a una temperatura de -20 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se refrigera en el segundo intercambiador de calor a una temperatura de -10 a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. El condensado que se produce en el segundo intercambiador de calor consta de otros componentes orgánicos así como de pequeñas cantidades de cloruro de hidrógeno. Para evitar una pérdida de cloruro de hidrógeno, el condensado que sale del segundo intercambiador de calor se suministra a una unidad de separación y de evaporación. Esta puede ser, por ejemplo, una columna de destilación en la que el cloruro de hidrógeno se expulsa del condensado y se suministra al segundo intercambiador de calor. También es posible reconducir el cloruro de hidrógeno expulsado al primer intercambiador de calor. El cloruro de hidrógeno refrigerado en el segundo intercambiador de calor y liberado de los componentes orgánicos se conduce al primer intercambiador de calor a una temperatura de -10 a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tras el calentamiento de 10 a 30 $^{\circ}\text{C}$, el cloruro de hidrógeno liberado de componentes orgánicos abandona el primer intercambiador de calor.

En un procedimiento alternativo, igualmente preferente se realiza la purificación prevista dado el caso del cloruro de hidrógeno de impurezas orgánicas, tal como restos de disolvente, en carbón activo por medio de adsorción. A este respecto se conduce, por ejemplo, el cloruro de hidrógeno tras la separación de fosgeno en exceso con una diferencia de presión de 0 a 500 kPa, preferentemente de 20 y 200 kPa, a través o por un apilamiento de carbón activo. A este respecto, la velocidad de circulación y el tiempo de permanencia se adaptan al contenido de impurezas de manera conocida por el experto. La adsorción de impurezas orgánicas es posible igualmente sobre otros medios de adsorción adecuados, por ejemplo en zeolitas.

En otro procedimiento alternativo, también preferente, para la purificación prevista dado el caso del cloruro de hidrógeno procedente de la fosgenación puede estar prevista una destilación del cloruro de hidrógeno. Esta se realiza tras la condensación del cloruro de hidrógeno gaseoso procedente de la fosgenación. Durante la destilación del cloruro de hidrógeno condensado, se extrae el cloruro de hidrógeno purificado como producto de cabeza de la destilación, realizándose la destilación en condiciones conocidas para el experto, habituales para una destilación de este tipo, de presión, temperatura y similares.

El cloruro de hidrógeno separado según el procedimiento descrito anteriormente y dado el caso purificado puede alimentarse después a la oxidación de HCl con oxígeno. Esta oxidación de HCl se realiza tal como se ha descrito preferentemente según el procedimiento de Deacon.

Preferentemente se usa, tal como se ha descrito ya anteriormente, el procedimiento catalítico conocido como procedimiento de Deacon. En este sentido se oxida cloruro de hidrógeno con oxígeno en una reacción de equilibrio exotérmica para dar cloro, produciéndose vapor de agua. La temperatura de reacción asciende habitualmente a de 150 a 500 $^{\circ}\text{C}$, la presión de reacción habitual asciende a de 100 a 2500 kPa. Dado que se trata de una reacción de equilibrio, resulta conveniente trabajar a temperaturas lo más bajas posible, a las que el catalizador presente aún una actividad suficiente. Dado que no han de temerse pérdidas de selectividad, puede ser ventajoso económicamente, trabajar con presión relativamente alta y correspondientemente con tiempo de permanencia más largo en comparación con la presión normal.

- Los catalizadores preferentes adecuados para el procedimiento de Deacon contienen óxido de rutenio, cloruro de rutenio u otros compuestos de rutenio sobre dióxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio o dióxido de zirconio como soporte. Los catalizadores adecuados pueden obtenerse por ejemplo mediante aplicación de cloruro de rutenio sobre el soporte y posterior secado o secado y calcinación. Los catalizadores adecuados pueden contener de manera complementaria a o en lugar de un compuesto de rutenio también compuestos de otros metales nobles, por ejemplo oro, paladio, platino, osmio, iridio, plata, cobre o renio. Los catalizadores adecuados pueden contener además óxido de cromo(III).
- La oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno puede realizarse de manera adiabática o preferentemente de manera isotérmica o de manera aproximadamente isotérmica, de manera discontinua, preferentemente sin embargo de manera continua como procedimiento de lecho fluidizado o sólido, preferentemente como procedimiento de lecho sólido, de manera especialmente preferente en reactores de haces de tubo en catalizadores heterogéneos a una temperatura de reactor de 180 a 500 °C, preferentemente de 200 a 400 °C, de manera especialmente preferente de 220 a 350 °C y una presión de 100 a 2500 kPa (de 1000 a 25000 hPa), preferentemente de 120 a 2000 kPa, de manera especialmente preferente de 1,5 a 1700 kPa y en particular de 200 a 1500 kPa.
- Los aparatos de reacción habituales, en los que se realiza la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno, son reactores de lecho sólido o de lecho fluidizado. La oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno puede realizarse preferentemente también en varias etapas.
- En el modo de conducción isotérmico o aproximadamente isotérmico pueden usarse también varios reactores, o sea de 2 a 10, preferentemente de 2 a 6, de manera especialmente preferente de 2 a 5, en particular de 2 a 3 reactores conectados en serie con refrigeración intermedia adicional. El oxígeno puede añadirse o bien completamente junto con el cloruro de hidrógeno antes del primer reactor o de manera distribuida a través de los distintos reactores. Esta conexión en serie de reactores individuales puede reagruparse también en un aparato.
- Otra forma de realización preferente de un dispositivo adecuado para el procedimiento consiste en que se usa un apilamiento de catalizador estructurado, en el que aumenta la actividad de catalizador en dirección de flujo. Una estructuración de este tipo del apilamiento de catalizador puede realizarse mediante distinto empapamiento de los soportes de catalizador con masa activa o mediante distinta dilución del catalizador con un material inerte. Como material inerte pueden usarse por ejemplo anillos, cilindros o esferas de dióxido de titanio, dióxido de zirconio o sus mezclas, óxido de aluminio, esteatita, cerámica, vidrio, grafito o acero inoxidable. En el caso del uso preferente de cuerpos moldeados de catalizador debía tener el material inerte preferentemente dimensiones exteriores similares.
- Como cuerpos moldeados de catalizador son adecuados cuerpos moldeados con formas discretionales, prefiriéndose comprimidos, anillos, cilindros, estrellas, ruedas de carro o esferas, prefiriéndose especialmente anillos, cilindros o cordones de estrella como forma.
- Como catalizadores heterogéneos son adecuados en particular compuestos de rutenio o compuestos de cobre sobre materiales de soporte, que pueden estar impurificados, prefiriéndose dado el caso catalizadores de rutenio impurificados. Como materiales de soporte son adecuados por ejemplo dióxido de silicio, grafito, dióxido de titanio con estructura de rutilo o anatasa, 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 de γ -óxido o δ -óxido de aluminio o sus mezclas.
- Los catalizadores de soporte de cobre o bien los catalizadores de soporte de rutenio pueden obtenerse, por ejemplo, mediante empapamiento del material de soporte con soluciones acuosas de CuCl_2 o bien RuCl_3 y dado el caso de un promotor para la impurificación, preferentemente en forma de sus cloruros. La conformación del catalizador puede realizarse tras o preferentemente antes el empapamiento del material de soporte.
- Para la impurificación de los catalizadores son adecuados como promotores metales alcalinos tal como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, preferentemente litio, sodio y potasio, de manera especialmente preferente potasio, metales alcalinotérreos tal como magnesio, calcio, estroncio y bario, preferentemente magnesio y calcio, de manera especialmente preferente magnesio, metales de tierras raras tal como escandio, ltrio, lantano, cerio, praseodimio y neodimio, preferentemente escandio, ltrio, lantano y cerio, de manera especialmente preferente lantano y cerio, O sus mezclas.
- Los cuerpos moldeados pueden secarse a continuación a una temperatura de 100 a 400 °C, preferentemente de 100 a 300 °C por ejemplo bajo una atmósfera de nitrógeno, argón o de aire y dado el caso pueden calcinarse. Preferentemente se secan los cuerpos moldeados en primer lugar a de 100 a 150 °C y a continuación se calcinan a de 200 a 400 °C.
- La conversión de cloruro de hidrógeno en el paso sencillo puede limitarse preferentemente a del 15 al 90 %, preferentemente del 40 al 85 %, de manera especialmente preferente del 50 al 70 %. El cloruro de hidrógeno que no ha reaccionado puede reconducirse tras separación parcial o completamente a la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno.
- El calor de reacción de la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno puede aprovecharse de manera ventajosa para

la generación de vapor de agua de alta presión. Éste puede usarse para el funcionamiento de un reactor de fosgenación y o de columnas de destilación, en particular de columnas de destilación de isocianato.

5 En una etapa siguiente se separa el cloro formado. La etapa de separación comprende habitualmente varios pasos, concretamente la separación y dado el caso la reconducción de cloruro de hidrógeno que no ha reaccionado de la corriente de gas de producto de la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno, el secado de la corriente obtenida, que contiene esencialmente cloro y oxígeno así como la separación de cloro de la corriente secada.

10 La separación del cloruro de hidrógeno que no ha reaccionado y del vapor de agua formado puede realizarse mediante separación por condensación de ácido clorhídrico acuoso de la corriente de gas de producto de la oxidación de cloruro de hidrógeno mediante refrigeración. El cloruro de hidrógeno puede absorberse también en ácido clorhídrico diluido o agua.

El procedimiento de acuerdo con la invención se explica en más detalle a continuación por medio de la figura 1 a modo de ejemplo.

La figura 1 muestra una forma de realización preferente del nuevo procedimiento en este caso en combinación con la preparación de isocianatos.

15 **Ejemplos**

En la figura 1 está representado un ejemplo del uso del procedimiento como complemento y parte de una producción de isocianato.

20 En una primera fase 1 de la preparación de isocianato se hace reaccionar cloro 11 con monóxido de carbono 10 para dar fosgeno 13. En la siguiente fase 2, fosgeno 13 de la fase 1 se hace reaccionar con una amina 14 (por ejemplo toluenodiamina) para dar una mezcla 15 de isocianato (por ejemplo toluenodisocianato, TDI) y cloruro de hidrógeno, el isocianato 16 se separa (en la etapa 3) y se usa y el gas HCl 17 se somete a una purificación 4. El gas HCl 18 purificado se hace reaccionar en el procedimiento de oxidación de HCl 5 con oxígeno, en este caso en un procedimiento de Deacon por medio de catalizador.

25 La mezcla de reacción 19 procedente de la etapa 5 se enfría (etapa 6). El ácido clorhídrico acuoso 26, que se produce a este respecto, dado el caso mezclado con agua o ácido clorhídrico diluido, se descarga.

La mezcla de gas 20 así obtenida que está constituida al menos por cloro, oxígeno y partes constituyentes secundarias tal como nitrógeno, dióxido de carbono etc. y se seca con ácido sulfúrico concentrado 21 (al 96 %) (etapa 7).

30 En una etapa de purificación 8 se separa cloro 11 de la mezcla de gas 22 procedente de la etapa 7. La corriente residual 23 que presenta oxígeno y partes constituyentes secundarias se alimenta a la etapa de electrolisis 9. La fase de electrolisis es una electrolisis de cátodos consumibles de oxígeno en la que se usa sobre el lado de cátodo oxígeno como reactivo.

El gas cloro obtenido de la etapa de purificación 8 puede usarse de nuevo directamente en la síntesis de fosgeno 1. La corriente 23 que contiene oxígeno que se produce durante esta etapa se usa en la etapa 5 (oxidación de HCl) y la etapa 9 (celda electrolítica).

35 La concentración del ácido clorhídrico 27 suministrado a la celda electrolítica 9 asciende del 14 al 15 % en peso de HCl, el ácido clorhídrico 28 que sale de la electrolisis 9 asciende a del 11 al 13 % en peso de HCl. La corriente de ácido clorhídrico 28 se mezcla con ácido clorhídrico 26 concentrado procedente de la etapa de separación 6 y se alimenta de nuevo a la celda 9.

40 El oxígeno consumido durante la etapa 5 y etapa 9 se sustituye por oxígeno de una fuente externa 24. El oxígeno 25 no consumido en la cámara catódica de la celda electrolítica se guía al circuito y se mezcla con oxígeno nuevo de una fuente externa 24.

La corriente de ácido clorhídrico 29 aproximadamente al 2 % en peso que se produce igualmente en la cámara catódica se alimenta a la separación de ácido clorhídrico 6 y sirve allí como agente de absorción para cloruro de hidrógeno gaseoso en exceso.

45 El cloro 30 preparado de acuerdo con la etapa 9 se combina con la corriente de gas 20 que contiene cloro.

50 La corriente de gas 30, 20 combinada se enfría en una refrigeración de una o de múltiples etapas por medio de una unidad de refrigeración, por ejemplo de un intercambiador de calor tubular, y se seca. El secado 7 puede realizarse, por ejemplo, con ayuda de un agente de secado adecuado en una columna de absorción equipada con elementos de transferencia de masa. Un agente de secado adecuado, tal como se describe por ejemplo en el documento DE 10 235 476 A, puede ser, además de tamices moleculares o adsorbentes higroscópicos, por ejemplo, ácido sulfúrico. El secado puede realizarse en una o varias fases. Preferentemente, el secado se realiza en dos fases, llevándose a contacto el cloro que va a secarse en una primera etapa con un ácido sulfúrico de concentración más baja, preferentemente del 70 al 80 %, de manera especialmente preferente del 75 al 80 %. En una segunda fase, la

humedad residual se elimina del cloro mediante un ácido sulfúrico más concentrado de preferentemente el 88 al 96 %, más preferentemente del 92-96 %. El cloro (22) secado de esta manera con una humedad residual de preferentemente como máximo 100 ppm, más preferentemente como máximo 20 ppm, puede conducirse por un separador de gotitas, para eliminar, dado el caso, gotitas de ácido sulfúrico aún contenidas en este.

- 5 La corriente de cloro gaseoso 22 secado se somete a continuación a una purificación de cloro 8.

Ejemplo 1

Una corriente de 35,9 t/h de cloruro de hidrógeno purificado de una instalación de isocianato se divide en dos flujos parciales. Se alimentan 29,5 t/h a una oxidación de HCl y 6,4 t/h a una absorción de HCl. Se alimentan 29,5 t/h de HCl con 12,9 t/h de oxígeno (contenido mayor del 99 %) a una oxidación catalítica de HCl. La oxidación se realiza a 333 °C y 340 kPa. La conversión de HCl en el reactor asciende al 85 %. La mezcla de gas que abandona el reactor se enfría hasta 100 °C, el HCl se condensa con el agua de reacción en una absorción de HCl. Para ello, en el ácido clorhídrico 26 de la absorción de HCl se introduce una corriente parcial de la corriente de ácido anolítico 28 empobrecido en ácido clorhídrico que viene de la electrolisis. Se suministran 32,1 t/h del ácido anolítico 28 empobrecido en ácido clorhídrico con una concentración de HCl del 12,2 % en peso a la absorción de HCl. La corriente de gas de procedimiento enfriada (4,4 t/h de HCl, 7,4 t/h de oxígeno, 24,4 t/h de cloro, 6,18 t/h de agua) se conduce con 6,4 t/h de cloruro de hidrógeno purificado a la absorción de HCl. En esta unidad de absorción de HCl se prepara un ácido clorhídrico 26 al 30 % en peso, que se mezcla con el resto de ácido anolítico 28 empobrecido y se suministra de nuevo a la celda electrolítica. Se descargan del circuito de ácido anolítico 2,96 t/h del ácido anolítico 28 empobrecido, (no mostrado)

La electrolisis se hace funcionar con una densidad de corriente de 5 kA/m² a 55 °C y una tensión de 1,39 V. Como material anódico y catódico se utiliza un titanio estabilizado con paladio. En el ánodo recubierto con óxido de rutenio de la empresa DENORA Alemania, se desarrollan 10,1 t/h de cloro. Las semicoquillas anódicas y catódicas se separan por una membrana de intercambiador iónico de la empresa DUPONT, tipo Nafion 324. Como cátodo se utiliza un cátodo consumible de oxígeno de la empresa ETEK que contiene un catalizador portado por sulfuro de rodio. Se suministra oxígeno al semielemento catódico con el 100 % de excedente, es decir con 9,17 t/h. El oxígeno se recicla en la electrolisis, una corriente de purga del 1 % de la cantidad de alimentación se descarga por detrás de la electrolisis 9 (no mostrado) o se usa en la oxidación de HCl 5. La presión en la semicelda anódica es mayor que en la semicelda catódica. La diferencia de presión asciende a 200 mbar. De la semicelda catódica se extrae una corriente de condensado de 8,8 t/h.

La unidad de electrolisis 9 consta de 615 elementos de electrolisis, estando constituido un elemento por una semicoquilla anódica con ánodo, una membrana de intercambiador iónico y una semicoquilla catódica con cátodo de consumo de oxígeno.

Ejemplo 2

Tal como en el ejemplo 1 se alimenta una corriente de gas de HCl purificado de 35,9 t/h de la oxidación de HCl con el 100 % de exceso de oxígeno, es decir 15,7 t/h de oxígeno. La conversión asciende al 85 %, de modo que abandonan el reactor 5,4 t/h de HCl, 9,0 t/h de oxígeno, 7,5 t/h de agua y 29,7 t/h de cloro. Este gas de procedimiento 19 se alimenta a una absorción de HCl, que se hace funcionar con una primera corriente parcial de 177,8 t/h de una solución procedente de la electrolisis de NaCl, que contiene NaCl empobrecido en NaCl (18,3 % en peso de NaCl). En esta solución que contiene NaCl se absorbe el agua y el cloruro de hidrógeno del gas de procedimiento 19. La corriente que abandona la absorción se compone tal como sigue: 152,8 t/h de agua, 32,5 t/h de NaCl, 5,4 t/h de cloruro de hidrógeno. A continuación se combina esta corriente con la segunda corriente parcial de la solución que contiene NaCl de 118,2 t/h, se mezcla con 26,4 t/h de NaCl sólido y se alimenta de nuevo a la electrolisis de NaCl. La electrolisis de NaCl está compuesta por 1475 elementos de electrolisis bipolares por 2,71 m² de área de membrana. La electrolisis de NaCl se acciona con semicoquillas anódicas de titanio, que lleva un ánodo de titanio revestido con óxido de metal noble. La semicoquilla catódica está compuesta por níquel y lleva un cátodo de níquel revestido con óxido de metal noble. Las semicoquillas anódicas y catódicas se separan por una membrana de intercambiador iónico de la empresa DUPONT Nafion 982. De manera anódica se preparan 21,2 t/h de cloro, de manera catódica 74,8 t/h de solución de hidróxido de sodio con una concentración del 32 % en peso y 0,6 t/h de hidrógeno. En anolito empobrecido en NaCl se alimenta en parte de nuevo a la absorción de HCl.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de cloro por medio de oxidación de múltiples etapas mediante
- 5 a) reacción térmica de cloruro de hidrógeno con oxígeno usando catalizadores, en donde la mezcla de gas que se produce en la reacción a), que está constituida por los productos objetivo cloro y agua, cloruro de hidrógeno que no ha reaccionado y oxígeno, así como otras partes constituyentes secundarias, en particular dióxido de carbono y nitrógeno,
- 10 b) se enfría hasta la condensación de ácido clorhídrico y
- c) se separa la solución acuosa producida de cloruro de hidrógeno de la mezcla de gas, **caracterizado porque**
- d) el ácido clorhídrico separado se alimenta al menos parcialmente a una oxidación electroquímica, en la que se oxida al menos una parte del ácido clorhídrico acuoso para dar cloro, usándose como cátodo un electrodo de difusión de gas que reduce oxígeno, al que se alimenta oxígeno,
- 15 e) el gas cloro que se produce en la etapa d) se añade a la mezcla de gas que se produce en la etapa c),
- f) se separan los restos de agua existentes en la mezcla de gas procedente de las etapas c) y e), en particular mediante lavado con ácido sulfúrico,
- g) la mezcla de gas rica en cloro producida se libera de oxígeno y eventualmente de partes constituyentes secundarias.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la oxidación electroquímica de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno de acuerdo con la etapa d) se realiza por medio de electrolisis de membrana.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la oxidación electroquímica de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno de acuerdo con la etapa d) se realiza por medio de electrolisis de diafragma.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** como electrodos para el ánodo y/o para el cátodo se usan electrodos a base de grafito.
5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4, **caracterizado porque** se usan cátodos a base de grafito, que presentan un revestimiento que contiene iridio.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** se separa completamente de la mezcla de gas cloruro de hidrógeno como ácido clorhídrico de acuerdo con las etapas b) y c).
7. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** se realiza la separación del cloruro de hidrógeno de la mezcla de gas de acuerdo con la etapa b) y c) mediante lavado adicional de la mezcla de gas con agua o ácido clorhídrico diluido, en particular con agua.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el electrodo de difusión de gas se basa al menos en un tejido, un trenzado, un tejido de punto por trama, una red o un material no tejido de carbono eléctricamente conductores, que están dispuestos entre una capa de catalizador que contiene carbono y una capa de difusión de gas.
- 35 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** la capa de catalizador contiene rodio y/o un sulfuro de rodio.
10. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1, 2 y 4 a 9, **caracterizado porque** como ánodo se usa un electrodo que contiene titanio, que presenta un revestimiento de al menos un óxido de metal noble, preferentemente de óxido de rutenio.
- 40 11. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1, 2 y 4 a 10, **caracterizado porque** la oxidación electroquímica de acuerdo con la etapa d) se usa en una celda electrolítica que contiene titanio y/o una aleación de titanio como material.
- 45 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el cloruro de hidrógeno usado como sustancia de partida para la primera oxidación a) es producto de un procedimiento de preparación de isocianatos y porque el gas cloro de la etapa g) purificado liberado de oxígeno y eventualmente de partes constituyentes secundarias se usa en la preparación de isocianatos, en particular se usa de nuevo como parte de un circuito de materia.
13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1, 2 y 6 a 12, **caracterizado porque** el ácido clorhídrico se oxida en la etapa d) junto con cloruros alcalinos, en particular con cloruro de sodio en una electrolisis de cloruro alcalino anódica.
- 50 14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado porque** como cloruro alcalino se usa una solución de cloruro alcalino empobrecida que procede de la electrolisis de cloruro alcalino.
15. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1, 2 y 6 a 14, **caracterizado porque** una parte del cloruro de hidrógeno previsto para la primera oxidación de HCl a) se desvía, se somete a una absorción con agua o

ácido clorhídrico diluido, en particular ácido clorhídrico diluido, y se combina el ácido clorhídrico concentrado producido con el ácido clorhídrico de la etapa c) y se alimenta a la electrolisis de acuerdo con la etapa d).

16. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado porque** la primera oxidación de HCl a) se hace funcionar con una conversión del 50 % al 98 %, en particular con una conversión del 60 % al 95 %.

FIG. 1

