

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

76223

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Kl. 12I, 31/28

Zgłoszono: 29.07.1972 (P. 157012)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

MKP: C01b 31/28

Zgłoszenie ogłoszono: 25.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.04.1975

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Kilka dni

Twórca wynalazku: Jean-Claude Daumas

Uprawniony z patentu tymczasowego: Rhone-Progil, Paryż (Francja)

## Sposób wytwarzania fosgeny

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania fosgeny z tlenku węgla i chloru otrzymanego przez utlenianie gazowego chlorowodoru, który to chlor jest wychwytywany w postaci chlorku miedziowego na masach reakcyjnych, posiadających właściwość wymiennicy chloru.

Jak wiadomo fosgen jest związkiem stosowanym często w syntezach organicznych, takich jak synteza chlorków kwasowych, chlorowęglanów, a w szczególności izocyjanianów przez reakcję z aminami. W niektórych syntezach, zwłaszcza jeśli chodzi o izocyjaniany, powstaje również gazowy chlorowodor, co stanowi stratę chloru, jeśli nie zostanie on zawrócony do wytwarzania fosgeny z tlenku węgla i chloru.

W celu uniknięcia tych strat znane jest prowadzenie pierwszego etapu reakcji, utlenianie gazowego chlorowodoru w obecności mas reakcyjnych zawierających chlorek miedziowy z ewentualnym dodatkiem chlorku metalu alkalicznego. W drugim etapie poddawano, utworzony w ten sposób chlorek miedziowy reakcji z tlenkiem węgla, aby otrzymać fosgen. Takie wykorzystywanie chlorku miedziowego jako akceptora chloru wytwarzanego w reakcji utleniania gazowego chlorowodoru jest znane od dawna. Różne składy różnych mas reakcyjnych były proponowane zarówno dla wytwarzania chloru cząsteczkowego jak również do stosowania w różnych sposobach otrzymywania węglowodorów chlorowanych, gdzie często spełniały one rolę katalizatora, ponieważ możliwe jest otrzymywanie tych węglowodorów chlorowanych w jednym etapie, wprowadzając do tych mas reakcyjnych, których podstawą są chlorki miedzi, mieszaninę gazową zawierającą chlorowodor, tlen i węglowodory.

W przypadku chlorowania tlenku węgla ten jednoetapowy proces nie może być wykorzystany ze względu na łatwą hydrolizę fosgeny i na przejście tlenku węgla w dwutlenek węgla w stosowanych temperaturach. Jeśli jednak zastosuje się proces dwuetapowy to masy, których podstawą są chlorki miedzi, powinny być wzięte w ilościach stechiometrycznych i nie można ich już uznać jako katalizatory.

W znanych sposobach wytwarzania fosgeny używano jako nośników tworzących masy reakcyjne różne ogniotrwałe, porowate tlenki, które dawały niskie wydajności w temperaturach dość wysokich, co powodowało dużą korozję skomplikowanej aparatury. Tego rodzaju niedogodności przeszkadzały w wykorzystaniu opisanego sposobu na skalę przemysłową.

Przeprowadzone badania wykazały, że podane powyżej dane dotyczące składu mas reakcyjnych nie były na tyle dokładne aby można było w każdym przypadku uzyskać przewidywane wydajności, zresztą niewystar-

czające z punktu widzenia przemysłowego. Badania te wykazały również, że podwyższenie wydajności można otrzymać przez staranne dobranie zarówno rodzaju jak i właściwości nośników służących do otrzymania mas, ponieważ ilości czynników aktywnych, które mogą być użyte, zależą od porowatości tych nośników.

Stwierdzono więc, że jedynie właściwymi nośnikami są takie, które składają się z ziarn porowatego żelu krzemionkowego o powierzchni właściwej mniejszej niż  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  i o objętości porowatej między  $0,3$  i  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Ponadto stwierdzono, że przy końcu pierwszego etapu faza aktywna złożona jest z chlorku miedziowego i chlorku potasowego, oraz że ilość miedzi wynosi  $10\text{--}20\%$  wagowych w stosunku do całkowitej ilości masy reakcyjnej i że stosunek potasu do miedzi wyrażony w atomach wynosi  $0,2\text{--}0,4$ . Wykazano także, że dodanie nie więcej niż  $4\%$  wagowo chlorków metali ziem rzadkich pozwala podwyższyć jeszcze wydajność w stosunku do mas reakcyjnych, które w fazie aktywnej zawierają jedynie miedź i potas. Tego rodzaju masy reakcyjne pozwalają na przeprowadzenie w 2 etapach podanego powyżej sposobu produkcji fosgeny w niższej temperaturze niż stosowana poprzednio, ponadto umożliwiają obniżenie przemiany tlenku węgla w dwutlenek węgla, jak również niemal całkowicie hamują powstawanie chloru cząsteczkowego. Nie jest jeszcze dokładnie wiadomo, dlaczego masy reakcyjne stosowane w sposób według wynalazku są lepsze od mas poprzednio stosowanych, można jednak przypuszczać, że nośniki o różnym charakterze chemicznym, np. składające się z krzemu i magnezu lub nośniki zawierające glin powodują zmianę stanu, w którym miedź jest obecna w tych masach, ponieważ część tej miedzi przechodzi w stan tlenochlorku, a nawet tlenku. Ponadto nośniki o dużej powierzchni ułatwiają przekształcanie tlenku węgla w dwutlenek węgla jak również hydrolizę fosgeny ze względu na możliwość zatrzymania wody pomimo przepuszczania gazu objętnego, pomiędzy pierwszym i drugim etapem procesu.

W procesach przemysłowych możliwe jest użycie opisanych wyżej mas w postaci wsadu płynnego, ruchomego lub stałego. Korzystne jest stosowanie wsadu płynnego lub ruchomego, ponieważ umożliwia on przeprowadzenie procesu w sposób ciągły oraz, szczególnie w pierwszym etapie silnie egzotermicznym, pozwala na lepsze utrzymanie stałej temperatury procesu. Jest godnym zalecenia stosowanie ciśnienia w obu etapach niniejszego sposobu, choć nie daje to korzyści jeśli chodzi o reakcję tlenku węgla na chlorku miedziowym, ale pozwala na przedłużenie czasu stykania się tych dwu związków jak również zmniejszenie dysocjacji chlorku miedziowego i towarzyszące temu pojawienie się chloru. Z przyczyn technologicznych nie jest wskazane przekraczanie ciśnienia  $9,87 \text{ atm}$ . Przygotowanie mas reakcyjnych zgodnie z wynalazkiem można dokonać różnymi sposobami ale najbardziej wskazane jest jedno lub kilkakrotne impregnowanie żelu krzemionkowego jako nośnika roztworem chlorków metali o takim stężeniu i w takiej ilości aby po wysuszeniu aktywne składniki miały pożądaną stężenie. Można również impregnować za pomocą takich związków metali, które są zdolne do przechodzenia w odpowiednie chlorki w trakcie pierwszego etapu procesu.

Poniżej podane przykłady wskazują na wyższość mas otrzymanych zgodnie z niniejszym wynalazkiem w porównaniu z masami posiadającymi różne nośniki. Podano też przykład wytwarzania fosgeny we wsadzie płynnym w instalacji półprzemysłowej. Wszystkie te masy otrzymano przez impregnowanie odpowiednich nośników roztworami chlorków metali. Jak już wspomniano, wydajność całego procesu zależy głównie od dobrego przygotowania drugiego etapu. Badania laboratoryjne w przykładzie I–III wykonano z wsadem stałym w reaktorze o średnicy  $20 \text{ mm}$  i wysokości  $100 \text{ mm}$  odpowiednio ogrzewanym przez piec rurowy. Do reaktora wprowadzano mieszaninę gazowego chlorowodoru i powietrza, ewentualnie tlenku węgla, mierząc rotametrem natężenie przepływów. Aparatura jest podłączona do chromatografu pozwalającego na oznaczenie fosgeny, tlenku węgla, dwutlenku węgla oraz chloru jak i do aparatu napełnionego sodem, wychwytyjącego wytworzony fosgen. System ten pozwala na oznaczanie chloru całkowitego, stanowiąc drugą metodę pomiaru chloru zawartego w masie reakcyjnej. Różne masy reakcyjne o granulacji  $80\text{--}200$  poddane tym badaniom były uprzednio traktowane mieszaniną powietrza i gazowego chlorowodoru w stosunku  $\text{HCl} : \text{powietrze} = 0,7$ , w temperaturze  $400^\circ\text{C}$  i w ciągu 3 godzin, co zapewnia, że miedź znajduje się całkowicie w postaci chlorku miedziowego. Tak przygotowane masy reakcyjne były następnie przedmuchiwane azotem w temperaturze,  $350^\circ\text{C}$ , a więc w temperaturze niższej niż stosowana poprzednio, a to w celu zapobieżenia stratom chloru.

**Przykład I.** Ma na celu wykazanie istotnego znaczenia jakie ma powierzchnia właściwa nośnika krzemowego. W poniższej tabelicy podano dane odnoszące się do powierzchni i porowatości różnych nośników oraz zawartości metali w różnych masach reakcyjnych. W tabelicy 1 symbol  $\text{XCl}_2$  oznacza ilość chloru obecną w masach reakcyjnych, zatrzymywaną w ciągu dwu godzin, w postaci fosgeny, przez tlenek węgla,  $\text{XCO}$  oznacza ilość tlenku węgla, która ulega przekształceniu w szóstej minucie działania, natomiast  $\% \text{CO}_2$  oznacza ilość dwutlenku węgla w gazach po upływie 30 minut działania, T oznacza temperaturę w stopniach C, w których wykonano badania.

Tablica 1

| Charakterystyka nośników<br>oraz ilości metali w masach |                                                 |     |      |     |                  |      |                  |
|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----|------|-----|------------------|------|------------------|
| Powierzchnia właściwa<br>m <sup>2</sup> /g              | Objętość masy porowatej<br>w cm <sup>3</sup> /g | %Cu | K/Cu | T°C | XCl <sub>2</sub> | XCO  | %CO <sub>2</sub> |
| 3,4                                                     | 1                                               | 20  | 0,2  | 375 | 38               | 27   | 0,1              |
| 8                                                       | 0,9                                             | 20  | 0,2  | 375 | 37,2             | 20,5 | 0,3              |
| 59                                                      | 0,8                                             | 20  | 0,4  | 375 | 26,3             | 17,2 | 0,7              |
| 360                                                     | 0,7                                             | 20  | 0,4  | 375 | 12               | 4,8  | 2,8              |

Wpływ powierzchni właściwej jest tu bardzo wyraźny, ponieważ poniżej 8 m<sup>2</sup>/g ulegają coraz większemu zmniejszeniu wartości XCl<sub>2</sub> oraz XCO, gdy tymczasem ilość utworzonego CO<sub>2</sub> zwiększa się.

Przykład II. Uwydatnia szczególne znaczenie krzemu jako nośnika w masach reakcyjnych, co wynika z jego natury chemicznej i dużej objętości porów. Objętość ta jest niezbędna do impregnowania nośników optymalnymi ilościami chlorków metali i otrzymywania mas reakcyjnych, których porowatość jest dostępna dla gazów reakcyjnych. W tablicy 2 masę reakcyjną, której nośnikiem jest krzem, pomimo, że jest mało aktywny ze względu na niską zawartość miedzi, porównano z masami reakcyjnymi, których porowate nośniki składają się z aluminium lub krzemu i magnezu, natomiast zawartości chlorków metali są porównywalne.

Skróty w poszczególnych rubrykach mają to samo znaczenie co w tablicy 1.

Tablica 2

| Charakterystyka nośników<br>oraz ilości metali w masach |                                            |                                               |     |      |     |                  |     |                  |
|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----|------|-----|------------------|-----|------------------|
| Nośnik                                                  | Powierzchnia właściwa<br>m <sup>2</sup> /g | Objętość masy porowatej<br>cm <sup>3</sup> /g | %Cu | K/Cu | T°C | XCl <sub>2</sub> | XCO | %CO <sub>2</sub> |
| Krzem                                                   | 8                                          | 0,9                                           | 10  | 0,3  | 375 | 32               | 8   | 0,1              |
| Aluminium                                               | 9                                          | 0,5                                           | 10  | 0,4  | 375 | 16               | 4   | 0,2              |
| Krzem }<br>Magnez }                                     | 9                                          | 0,3                                           | 10  | 0,4  | 375 | 10               | 2   | 0,2              |

Wyniki podane w tablicy 2 potwierdzają wyższość krzemu jako nośnika, ponieważ żaden inny nie daje równoważnych wyników.

Przykład III. Przeprowadzono porównanie wyników uzyskanych z zastosowaniem tego samego nośnika w masach reakcyjnych zawierających metale ziem rzadkich oraz w masie reakcyjnej zawierającej jedynie miedź i potas ale zgodnej z niniejszym wynalazkiem.

Znaczenia rubryk są takie same jak w tablicy 1 a nośnikiem jest krzem, którego powierzchnia właściwa wynosi 3,4 m<sup>2</sup>/g objętość 1 cm<sup>3</sup>/g masy porowatej.

Tablica 3

| Ilość metali w masach<br>% metali ziem rzadkich | %Cu | K/Cu | T°C | XCl <sub>2</sub> | XCO  | %CO <sub>2</sub> |
|-------------------------------------------------|-----|------|-----|------------------|------|------------------|
| 3                                               | 20  | 0,2  | 350 | 19,8             | 9,4  | 0,1              |
|                                                 |     |      | 373 | 31,6             | 13,0 |                  |
|                                                 |     |      | 400 | 37,2             | 20   |                  |
|                                                 |     |      | 450 | 35,1             | 24,2 |                  |
| 4                                               | 10  | 0,3  | 375 | 34,4             | 9,0  | 0,1              |
| 4                                               | 10  | 0,4  | 375 | 31,4             | 11,1 | 0,1              |
| 0                                               | 10  | 0,2  | 375 | 31               | 8    | 0,1              |

W przykładzie wykazano wyższość trzech pierwszych mas reakcyjnych, szczególnie gdy chodzi o ilość przekształconego tlenku węgla.

**Przykład IV.** Odnosi się do skali półprzemysłowej z wsadem ciekłym masy reakcyjnej otrzymanej przez impregnację rozdrobnionej krzemionki o wymiarach 30–120, powierzchni właściwej  $8,4 \text{ m}^2/\text{g}$ , objętości porowatej  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ilości miedzi wynoszącej 20% w stosunku do końcowego ciężaru masy, przy czym miedź występuje w postaci jonu miedziowego a stosunek atomów potasu do miedzi wynosi 0,4. Aparatura, w której ciśnienie wynosi 9,87 atm składa się z reaktora używanego w pierwszym etapie o średnicy 500 mm zaopatrzonego w kolumnę z wsadem 9 m wysokości, w którym czas stykania się masy reakcyjnej z mieszaniną chlorowodoru i powietrza (stosunek 0,5) wynosi 30 sekund. Reaktor stosowany w drugim etapie ma również średnicę 500 mm i zaopatrzony jest w kolumnę wsadową wysokości 12 m, w którym czas stykania się masy reakcyjnej z tlenkiem węgla wynosi 100 sekund. Masa reakcyjna krąży między obu reaktorami, przy czym temperatura pierwszego wynosi  $350^\circ\text{C}$  a drugiego  $375^\circ\text{C}$ . W tych warunkach ilość chloru obecna w obiegających gazach jest niemal żadna, stopień przekształcenia gazowego chlorowodoru w reaktorze stosowanym w pierwszym etapie wynosi 100%, natomiast w reaktorze stosowanym w drugim etapie stopień przekształcenia tlenku węgla (XCO) wynosi 30%.

Przykład udowadnia, że sposób może być wykorzystywany przemysłowo i przy zastosowaniu prostej aparatury, gdy tymczasem znane sposoby, z zastosowaniem skomplikowanej aparatury nie dawały wyników identycznych ze względu na użycie mas o niesprecyzowanych właściwościach.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania fosgeny z tlenku węgla i chloru otrzymanego przez utlenianie gazowego chlorowodoru, przy czym chlor jest wychwytywany w postaci chlorku miedziowego na masie reakcyjnej posiadającej właściwość wymiennicza chloru, składającej się z nośnika, chlorków miedzi, potasu i metalu ziem rzadkich, **znamienny tym**, że jako nośnik stosuje się ziarna żelu krzemionkowego o powierzchni właściwej poniżej  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , objętości porowatej  $0,3\text{--}1 \text{ cm}^3/\text{g}$ , przy czym związki wymienionych metali wprowadza się na nośnik w takiej ilości, że zawartość miedzi wynosi 10–20%, ilość metali ziem rzadkich wynosi 0%–4% w stosunku do ciężaru masy reakcyjnej, a stosunek atomów potasu do miedzi wynosi 0,2–0,4.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nośnik nasycy się roztworami chlorków metali.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nośnik nasycy się związkami metali zdolnymi do przejścia w odpowiednie chlorki w trakcie pierwszego etapu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w dwuetapowej produkcji fosgeny stosuje się wsad płynny, ruchomy lub stały.