



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 23. VII. 1962 (P 99 344)

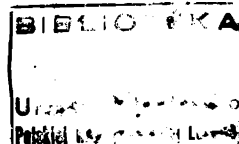
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 1. XII. 1965

Kl. 12 o, 17/01

MKP C 07 c 119/04
PS

UKD



Współtwórcy wynalazku: Sylwester Chybowski, Andrzej Michalak, Fe-
liks Burnicki, Michał Komasa

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy, Bydgoszcz
(Polska)

Sposób wytwarzania izocyjanianów

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania izocyjanianów przez reakcję aminy z fosgenem w środowisku rozpuszczalnika. Sposób odróżnia się od dotychczas znanych tym, że reakcję przeprowadza się w przeciuprądzie w jednym reaktorze, przy czym chlorowodór powstający w wyniku reakcji i nieprzereagowany fosgen kierowany jest w kierunku wlotu roztworu aminy do reaktora w celu wytworzenia chlorowodoru aminy, a ten reaguje z fosgenem do izocyjanianu.

Dotychczas znane są sposoby wytwarzania izocyjanianów w środowisku obojętnych rozpuszczalników, takich jak na przykład chlorobenzen, dwuchlorobenzen, tróchlorobenzen, chloronaftalen i innych.

W jednym z nich aminę po przeprowadzeniu jej w sól wprowadza się do rozpuszczalnika i w postaci zawiesiny w temperaturze 130—180°C poddaje reakcji z fosgenem uzyskując izocyjaniany.

Uproszczeniem tej metody jest sposób, w którym dla uniknięcia oddzielnego otrzymywania soli amin reakcję przeprowadza się bezpośrednio pomiędzy aminą a fosgenem w dwóch stopniach. W stopniu pierwszym działa się nadmiarem fosgenu na rozpuszczoną w odpowiednim rozpuszczalniku aminę w temperaturze 0—50°C.

Reakcja przebiega według równania przedstawionego na schemacie 1.

Po zakończeniu tej reakcji produkt traktuje się ponownie fosgenem w temperaturze 130—180°C.

2

Reakcja przebiega według równania przedstawionego na schemacie 2.

Następnym ulepszeniem przy wytwarzaniu izocyjanianów jest prowadzenie procesu współprądową metodą ciągłą.

W metodzie tej mieszaninę aminy i fosgenu przeprowadza się w obojętnym rozpuszczalniku przez podgrzewacz a następnie przez trzy wieże ustawione szeregowo. Do drugiej wieży doprowadza się dodatkowo pewną ilość fosgenu. Z wieży trzeciej odbiera się surowy produkt, który następnie poddaje się oczyszczaniu.

W procesie tym stosuje się około 60% nadmiar fosgenu. Wydajność wynosiła około 60% w przeliczeniu na fosgen.

Wyżej opisane metody wykazują jednakże następujące niedogodności:

Reakcję należy przeprowadzać w dwóch stopniach przy czym w jednym zestawie aparatów uzyskuje się chlorek karbamylu, natomiast same izocyjaniany dopiero w drugim zestawie aparatów. Zwiększa to znacznie koszty inwestycyjne, utrudnia automatyzację i wymaga większej obsługi.

Ponadto prowadzenie reakcji we współprądzie pociąga za sobą konieczność stosowania dużych nadmiarów fosgenu, a to znowu powoduje konieczność stosowania specjalnych urządzeń do wyodrębniania z gazów odlotowych fosgenu.

Dalszą wadą opisanych metod jest to, że reakcję w pierwszym stopniu prowadzi się w stosunkowo

niskich temperaturach co wymaga chłodzenia mieszaniny reakcyjnej w tym stopniu, natomiast w drugim stopniu reakcji mieszaninę tę należy ogrzewać. Z tego względu nakłady energetyczne są również stosunkowo duże.

Dalszą modernizację wspomnianych metod, pozwalającą na zastosowanie niższych nadmiarów fosgenu i wyeliminowanie etapu zimnego fosgenowania jest sposób, polegający na fosgenowaniu na gorąco pod ciśnieniem 20 atmosfer. Tą drogą uzyskuje się wydajność rzędu 80% w przeliczeniu na fosgen.

Niedogodnością tej ostatniej metody jest prowadzenie procesu pod ciśnieniem, co z uwagi na stosowanie bardzo toksycznych reagentów wymaga drogich urządzeń ciśnieniowych oraz nadzwyczaj ścisłej kontroli aparatury podczas jej eksploatacji.

Wynalazek ma na celu wyeliminowanie wyżej wymienionych niedogodności.

W myśl wynalazku osiągnięto to przez przeprowadzenie reakcji pomiędzy rozpuszczoną w rozpuszczalniku aminą a fosgenem w przeciwniejszym w pionowym reaktorze lub kilku podzielonych na strefy lub segmenty reaktorach, przy czym w każdej z tych stref lub segmentach utrzymywać można temperaturę na różnym poziomie. Do reaktora wprowadza się roztwór aminy od góry, natomiast fosgen od dołu.

W pierwszej strefie licząc w kierunku biegu fosgenu utrzymuje się temperaturę w zakresie 160—230°C, w drugiej strefie temperaturę w zakresie 150—165°C, w trzeciej strefie 100—145°C.

W górnych segmentach reaktora roztwór aminy styka się z chlorowodorem przechodząc w chlorowodorki, po czym zawiesina ta przepływa do niższych segmentów reaktora, w których styka się z fosgenem o wzrastającym stężeniu na skutek czego w trakcie reakcji, w miarę powstawania izocyjanianów wytwarza się chlorowodór, który uchodzi do górnych stref reaktora wchodząc w reakcję z aminą. Roztwór izocyjanianu odprowadza się z dołu reaktora. Do reakcji stosuje się przeważnie 5—25% roztwór aminy w rozpuszczalniku. Jako rozpuszczalnik stosuje się np. orto-dwuchlorobenzen. Fosgen wprowadza się do reaktora w nadmiarze 2—20% w zależności od stężenia i rodzaju fosgenowanej w rozpuszczalniku aminy.

Urządzenie do stosowania sposobu wg wynalazku przedstawiono schematycznie na rysunku fig. 1.

Urządzenie składa się ze zbiornika A, służącego do rozpuszczania aminy w rozpuszczalniku, który poprzez pompę B połączony jest przewodem z górnym segmentem 2 reaktora C o kształcie kolumny, w którym umieszczony jest zraszac 6. Reaktor C składa się z szeregu segmentów, zaopatrzonych w oddzielne elementy grzejne 9. Pomiedzy segmentami znajdują się przegrody 4 w postaci sit. Reaktor zaopatrzony jest w mieszkadło 3. U dołu posiada reaktor bełkotkę 5, służącą do wprowadzenia fosgenu. Bełkotka ta połączona jest z odpowiednim urządzeniem dozującym D dla fosgenu. Do odprowadzania produktu z dołu reaktora służy syfonowo ukształtowany przewód 7. Połączony on jest poprzez zbiornik wyrównawczy E i urządzenie dozu-

jące F z wyparką filmową G, sprężoną ze skraplaczem H służącym do wkraplania par rozpuszczalnika i zraszacem do usuwania nieskroplonych gazów.

Ponadto w skład instalacji do wytwarzania izocyjanianów wchodzi również chłodnica zwrotna J, absorber K oraz wentylator L.

W przypadku produkcji izocyjanianów sposobem według wynalazku na dużą skalę, ze względu na znaczną wysokość kolumny reaktora może się okazać korzystne tak zwane „przełamanie kolumny” czyli zastąpienie jej dwoma lub kilkoma niższymi, przy czym proces prowadzi się tak samo, jak gdyby to była tylko jedna kolumna.

Sposób według wynalazku w przeciwieństwie do dotychczas znanych pozwala na przeprowadzenie reakcji do końca bez konieczności stosowania dużych nadmiarów fosgenu.

Znaczną korzyścią jest również to, że jak stwierdzono, w sposobie tym czas trwania reakcji jest około sześciokrotnie krótszy niż w znanych sposobach. Wydajności osiągnięte w sposobie według wynalazku są również wyższe. Stosowana aparatura składa się w zasadzie tylko z jednego reaktora co znacznie zmniejsza nakłady na aparaturę i upraszcza automatyzację procesu w porównaniu z dotychczasowymi metodami wytwarzania izocyjanianów.

Przykład: Przygotowany w zbiorniku A 12% roztwór jednej części molowej toluilenodwuaminy w o-dwuchlorobenzenie podaje się za pomocą pompy dozującej B poprzez specjalny zraszac 6 do reaktora C. Równocześnie do dolnej jego części doprowadza się poprzez urządzenie dozujące D i bełkotkę 5 fosgen w ilości 2.1 części molowych. Segmenty reaktora C ogrzewa się w taki sposób, ażeby temperatura w dolnym segmencie wynosiła 160—180°C a w górnym segmencie 100—145°C. Wprowadzany roztwór aminy ma temperaturę 50—100°C. Doprowadzana od góry reaktora amina spotyka się najpierw w przeciwniejszym z wydzielającym się w czasie reakcji chlorowodorem i przechodzi w chlorowoderek, który z kolei reagując z fosgenem daje izocyjanian. W reakcji tej powstaje chlorowodór, który uchodzi do górnych stref reaktora.

Powstały roztwór toluilenodwuiizocyjanianu po opuszczeniu reaktora przepływa przez zbiornik E wyrównujący ciśnienie, urządzenie dozujące F do wyparki filmowej G, w której odpędzany zostaje rozpuszczalnik od izocyjanianu i smół. Surowy izocyjanian przekazywany jest do oczyszczania na drodze destylacji.

Pary rozpuszczalnika i częściowo izocyjanianu przechodzą do skraplacza H, skąd skroplony o-dwuchlorobenzen przepływa do zbiornika A, izocyjanian zawracany jest do wyparki G, natomiast nieskroplone gazy przepływają przez zraszac i odprowadzane są do ścieków.

Powstający w czasie reakcji w reaktorze C chlorowodór wraz z parami o-dwuchlorobenzenu doprowadzane są do chłodnicy zwrotnej M, gdzie skrapla się rozpuszczalnik, natomiast chlorowodór absorbowany jest w absorberze karitowym K. Nie zaabsorbowane gazy odprowadzane są przy pomocy wentylatora wyciągowego L.

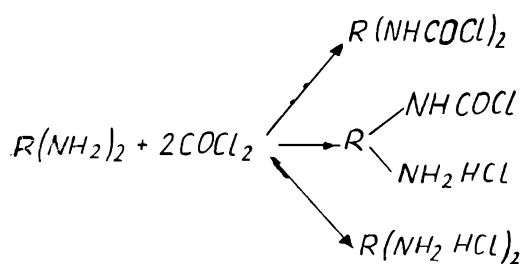
6

2

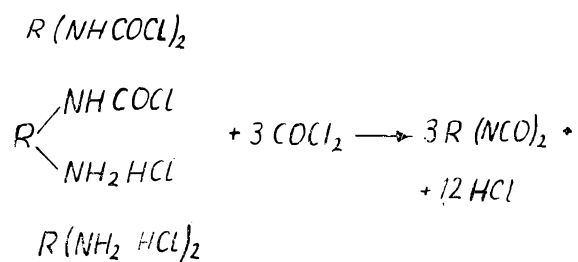
- 1

- 10

- 15



Schemat 1



Schemat 2