

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 o, 22

Zgłoszono: 19.XI.1966 (P 117 471)

Pierwszeństwo: 13.IV.1966 Francja

MKP C 07 119/04

Opublikowano: 15.I.1971

CZYTELNIA

UKD
Urząd Patentowy
Ministerstwa Przemysłu

Współtwórcy wynalazku: inż. Jean Michelet, inż. Luisi Alheritière

Właściciel patentu: Société Toulousaine de Produits Chimiques „Tolochimie”, Paryż (Francja)

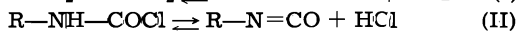
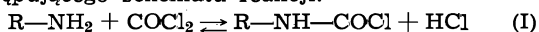
Ciągły sposób wytwarzania estrów izocyjanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest ciągły sposób wytwarzania estrów izocyjanowych.

Znane jest wytwarzanie estrów izocyjanowych przez działanie fosgenu na odpowiednie aminy lub ich sole w obecności obojętnych rozpuszczalników. Według francuskiego opisu patentowego nr 1 126 440 estry izocyjanowe wytwarza się metodą ciągłą z zastosowaniem podwyższonego ciśnienia w pierwszym etapie reakcji.

Produkcję prowadzi się w dwóch etapach, przy czym najpierw wytwarza się chlorek karbamylowy, który następnie poddaje się dysocjacji na izocyjanian, w rezultacie cały chlor z fosgenu przechodzi w kwas chlorowodorowy. Proces przebiega według następującego schematu reakcji:



We wzorach tych R oznacza rodnik alifatyczny lub aromatyczny.

Reakcję (I) można prowadzić pod zwiększonym ciśnieniem, przy czym ciśnienie nie wywiera niekorzystnego wpływu na przebieg reakcji, ponieważ nie ma zmiany objętości składników gazowych ($COCl_2$ i HCl). Natomiast reakcję (II) przeprowadza się zwykle pod ciśnieniem atmosferycznym lub nawet pod próżnią, albo również pod niewielkim nadciśnieniem, najwyżej rzędu 1–2 kg/cm^2 w celu przesunięcia równowagi reakcji w kierunku tworzenia się izocyjanianu.

2

Następnie od otrzymanego produktu oddziela się kwas chlorowodorowy i nieprzereagowany fosgen, którego odzyskanie wymaga zwykle złożonej i kosztownej instalacji.

5 Celem wynalazku było opracowanie metody otrzymywania izocyjanianu z wysoką wydajnością i zachowaniem takich warunków, które umożliwiłyby odzyskanie fosgenu i oddzielenie chlorowodoru w sposób prosty i tani.

10 Sposób według wynalazku polega na tym, że zarówno pierwszy etap reakcji tworzenia się chlorku karbamylowego jak i drugi etap — dysocjację chlorku karbamylowego do izocyjanianu i kwasu chlorowodorowego przeprowadza się pod wysokim ciśnieniem wynoszącym 10–50 kg/cm^2 , najkorzystniej 15 kg/cm^2 . Zastosowanie tego wysokiego ciśnienia w drugim stadium reakcji, zwiększa wydajność izocyjanianu. Fakt ten jest zaskakujący, gdyż teoretycznie należałoby oczekiwać, że znaczne

20 zwiększenie ciśnienia będzie powodowało przesunięcie kierunku reakcji z prawa na lewo (reakcja II). Z drugiej strony, zastosowanie wysokiego ciśnienia ułatwia oddzielenie fosgenu z mieszaniny po reakcyjnej, zawierającej kwas chlorowodorowy, ponieważ do oddzielenia fosgenu wystarczające jest ochłodzenie produktów gazowych wodą w normalnej temperaturze, przy czym następuje skroplenie większej części fosgenu. W warunkach tych zbędne jest stosowanie dodatkowej aparatury, a ponadto

30 odzyskiwany w czasie procesu chlorowódór jest

praktycznie pozbawiony fosgenu, co jest bardzo korzystne.

Dodatkową korzyścią jest to, że reakcja prowadzona pod wysokim ciśnieniem w drugim stadium procesu prowadzi do uzyskania mieszanin reakcyjnych o wyższym stężeniu izocyjanianu.

Sposób według wynalazku pozwala również na łatwiejsze oddzielenie stanowiących środowisko reakcji rozpuszczalników, przez prostą destylację. Ponadto sposób ten pozwala na dość swobodny dobór parametrów procesu takich, jak temperatura, rodzaj rozpuszczalnika, stężenie substratów itp.

Sposób według wynalazku jest bliżej objaśniony w oparciu o załączone schematy przedstawione na fig. 1 i 2.

Substraty reakcji, to jest aminę i fosgen wprowadza się w sposób ciągły do aparatury do fosgenizacji aminy, gdzie zachodzi pierwsze stadium reakcji. Aminę można wprowadzić w stanie stopionym lub też w postaci roztworu w obojętnym rozpuszczalniku o niskiej temperaturze wrzenia, najlepiej w takim, jak estry: masłany, izomasłany niższych alkoholi takich jak: metylowy, etylowy, butylowy, izobutylowy; węglowodory, jak toluen, węglowodory chlorowane, jak monochlorobenzen lub o-dwuchlorobenzen, ketony, jak metyloizobutyloketon itp. Fosgen najlepiej wprowadza się w dużym nadmiarze np. 150—1000% w stosunku do ilości teoretycznej. Fosgen można wprowadzać w postaci roztworu w obojętnym, odpowiednio dobranym rozpuszczalniku.

Fosgenizację prowadzi się w temperaturze 40—120°C, a najlepiej w temperaturze 80—115°C, pod ciśnieniem względnym 10—50 kG/cm².

W instalacji przedstawionej na fig. 1 aparaturę do fosgenizacji stanowi zamknięty układ reakcyjny, składający się z rury 1, pompy cyrkulacyjnej 2, przewodu 3 i separatora 4 (poziomy osadnik stożkowy). Aminę wprowadza się do rury 1 przewodem 5, zaś fosgen przez przewód 6, zbiornik pośredni 7 i przewód 8. Obojętny rozpuszczalnik wprowadza się jako nośnik aminy, bądź jako nośnik fosgenu, lub też jako nośnik obu tych związków. Można go wprowadzić do rury 1 oddzielnym przewodem, nie pokazanym na rysunku lub doprowadzić do przewodów dla aminy i/lub fosgenu. Gdy aminę lub fosgen stosuje się bez nośnika, wówczas aminę wprowadza się w postaci stopionej, a fosgen w postaci ciekłej.

Natężenie przepływu mieszaniny reakcyjnej w układzie powinno być wysokie, tak, aby wynosiło ono co najmniej 10-krotną lub co najwyżej 50-krotną ilość (korzystnie 20—30-krotną ilość) całkowitej objętości reagentów (łącznie z rozpuszczalnikiem) wprowadzonych do układu w jednostce czasu. Separator 4 umożliwia łatwe usunięcie z układu fazy gazowej w postaci chlorowodoru, który może się utworzyć w pewnych warunkach, a mianowicie wtedy, gdy ciecz reakcyjna jest nasycona HCl. W przypadku takim mogłoby nastąpić zniszczenie pompy 2.

Z układu, w którym zachodzi fosgenizacja odprowadza się w jednostce czasu przez przewód 2 taką ilość mieszaniny reakcyjnej, która odpowiada ilości rozpuszczalnika i reagentów, wprowadzonych w

tym samym czasie do układu: uzyskaną ilość mieszaniny reakcyjnej przesyła się przewodem 9 do środkowej części kolumny destylacyjnej A (fig. 1 i 2), ogrzewanej u dołu parą przepływającą przez spiralę grzejącą 10. W tej kolumnie przebiega równocześnie drugie stadium reakcji (dysocjacja chlorku karbamyłowego na izocyjanian) i destylacja pozostałych produktów mieszaniny poreakcyjnej. Kolumna A pracuje pod tym samym ciśnieniem, co i układ, w którym zachodzi fosgenizacja, a więc pod ciśnieniem 10—50 kG/cm², najkorzystniej 15 kG/cm².

Temperaturę u dołu kolumny utrzymuje się w granicach 120—180°C, a najlepiej 130—145°C, z jednej strony przez utrzymanie stałego przepływu pary przez spiralę grzejącą, tak, aby ilość dostarczonego ciepła wystarczała do przemiany chlorku karbamyłowego na izocyjanian i do oddzielenia chlorowodoru i fosgenu z mieszaniny reakcyjnej, a z drugiej strony przez wyregulowanie ilości fosgenu oddestylowanego z kolumny w stosunku do ilości fosgenu zawracanego do tej kolumny. Zużycie pary wynosi około 2 kg na 1 kg otrzymanego izocyjanianu; zależy ono jednak od nadmiaru fosgenu wprowadzanego do układu reakcyjnego.

Produkt otrzymywany u dołu kolumny jest mieszaniną izocyjanianu i rozpuszczalnika z niewielką ilością fosgenu. Górna część kolumny A, ponad punktem zasilania służy do oddzielania chlorowodoru powstającego w reakcji.

Dzięki wynalazkowi, przy dostatecznie wysokim ciśnieniu, które stosuje się w drugim stadium procesu, można uzyskać chlorowodor w stanie ciekłym przez skierowanie nieskroplonych par ze strefy dysocjacji, do kolumnienki B (fig. 2) w której następuje oddzielenie pozostałych ilości fosgenu od gazowego chlorowodoru, który z kolei skrapla się i odprowadza z układu. Skroplenie chlorowodoru prowadzi się w zwykły sposób, np. za pomocą zwykłej solanki lub nawet za pomocą wody, jeżeli tylko ciśnienie reakcji jest dość wysokie. W tym celu wystarczy prowadzić reakcję pod ciśnieniem co najmniej 15 kG/cm² lub trochę wyższym. Np. przy ciśnieniu 15 kG/cm² gazowy chlorowodor daje się skroplić w temperaturze nieco wyższej od -20°C, zaś pod ciśnieniem 33 kG/cm² w temperaturze +10°C.

Pary opuszczające szczyt kolumny A kieruje się przez przewód 11 (fig. 2) do deflegmatora 12, chłodzonego wodą, gdzie skrapla się większa część porwanego fosgenu, który zawraca się na szczyt kolumny A przewodami 13 i 14. Chlorowodor zawierający jeszcze resztę fosgenu przez przewód 15 kieruje się do kolumnienki B, gdzie następuje całkowite oddzielenie fosgenu od chlorowodoru. Oddzielony fosgen kieruje się na szczyt kolumny A przez rurę 14, a chlorowodor, odprowadzony przewodem 16, skrapla się w kondensatorze 17, chłodzonym odpowiednio. Część czystego chlorowodoru zawraca się na szczyt kolumny B przez przewód 18, a resztę odprowadza się przez przewód 19.

W sposobie według wynalazku, przy stosowaniu wysokiego ciśnienia rzędu 20 kG/cm² w celu przeprowadzenia aminy w izocyjanian można zastosować obojętny rozpuszczalnik o niskiej temperaturze

wrzenia, co daje szczególne korzyści. Np. dzięki dużemu nadmiarowi fosgenu i niskiej temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, temperatura na szczycie kolumny A może być stosunkowo niska, pomimo wysokiego ciśnienia panującego w kolumnach A i B.

Inną korzyścią wynikającą ze stosowania rozpuszczalnika o niskiej temperaturze wrzenia jest możliwość ekonomicznego odzyskiwania fosgeny w kolumnie C (fig. 2), w której zachodzi destylacja mieszaniny izocyjanianu, rozpuszczalnika i fosgeny, opuszczającego przewodem 20 kolumnę A. To odzyskanie fosgeny jest możliwe dzięki temu, że kolumna C pracuje nie pod ciśnieniem atmosferycznym, ale przy nadciśnieniu rzędu 1—5 kG/cm², co nie byłoby możliwe przy stosowaniu rozpuszczalnika o wysokiej temperaturze wrzenia, gdyż zmuszałoby to do stosowania wysokich temperatur u dołu kolumny C. Stosując niską temperaturę w dolnej części kolumny C, powoduje się u szczytu tej kolumny kondensację fosgeny w niewysokiej stosunkowo temperaturze 30—40°C. W tym przypadku jako czynnik chłodzący można stosować zwykłą wodę.

Ponieważ reakcja przebiega całkowicie w kolumnie A, w kolumnie C chlorowódor nie występuje, co wyklucza możliwość przedostania się z nim części fosgeny przy wyjściu z urządzenia kondensującego na szczycie kolumny C, pomimo, że temperatura kondensacji fosgeny przy nadciśnieniu panującym w kolumnie C jest względnie wysoka. Fosgen odzyskiwany w górnej części kolumny C przez przewód 21 jest praktycznie czysty i może być użyty w aparaturze do fosgenizacji aminy (fig. 1).

Klasyczny system destylacji w metodzie według wynalazku został ulepszony przez dodatkowe wprowadzenie kolumn destylacyjnych D, E i F (fig. 2). Pozwoliło to na całkowite odzyskanie i oddzielenie rozpuszczalnika o niskiej temperaturze wrzenia.

W celu oddzielenia i odzyskania rozpuszczalnika, do części środkowej kolumny D, przez przewód 23, wprowadza się mieszaninę rozpuszczalnika i izocyjanianu, odprowadzoną z dolnej części kolumny C, przewodem 22. W układzie tworzącym z kolumny D i kolumny E, ogrzewanym przez węzownicę 24 umieszczoną u spodu kolumny E, oddziela się niżej wrzące zanieczyszczenia, które odciąga się przewodem 25 i większą część rozpuszczalnika o niskiej temperaturze wrzenia, którego część odbiera się na szczycie kolumny D przewodem 26, część zaś u szczytu kolumny E przez przewód 27.

Kolumna E pracuje pod ciśnieniem wyższym od ciśnienia w kolumnie D, w taki sposób, że pary rozpuszczalnika destylującego u szczytu kolumny E ogrzewają kolumnę D. Destylacja ta pozwala na zredukowanie do połowy ilości ciepła potrzebnego do odzyskania rozpuszczalnika w zwykłej kolumnie, która byłaby zastosowana w miejsce dwóch kolumn D i E. Na przykład można stosować w kolumnie D niewielką próżnię (ciśnienie absolutne poniżej 300 mm Hg), a w kolumnie E ciśnienie atmosferyczne, lub też w kolumnie D ciśnienie atmosferyczne, a w kolumnie E niewielkie nadciśnienie względne rzędu 1 kG/cm².

Pogon z kolumny E kieruje się do kolumny F ogrzewanej u dołu węzownicą 28. Ze szczytu ko-

lumnę F odprowadza się resztki rozpuszczalnika przesyłanego następnie do kolumny D przewodami 29 i 30. U dołu kolumny F odciąga się przez przewód 30 izocyjanian. Ponieważ w kolumnie F praktycznie jest nieobecny rozpuszczalnik o niskiej temperaturze wrzenia, wskazane jest stosowanie w niej większej próżni niż w kolumnie D, najlepiej poniżej 100 mm Hg, co pozwala na wyeliminowanie zbyt wysokiej temperatury u dołu kolumny F.

Przykład. W urządzeniu przedstawionym na fig. 1 prowadzi się fosgenizację toluilenodwuaminy (mieszaniny 80% wagowych izomeru 2,4 i 20% wagowych izomeru 2,6) w środowisku toluenu. W tym celu do układu reakcyjnego wprowadza się na godzinę:

Toluilenodwuaminę	10,8 kg
Fosgen	192,5 kg (nadmiar 1000%)
Rozpuszczalnik (toluen)	133 kg
Temperatura w reaktorze wynosi 80°C, a ciśnienie	35 kG/cm ² .

Mieszaninę wychodzącą z reaktora wprowadza się do kolumny A (fig. 2), w której utrzymywana jest temperatura 170°C (u dołu) i ciśnienie 35 kG/cm². Przewodem 31 odprowadza się 25 kg/godz. czystego fosgeny, który zawraca się do fosgenizacji. Produkty gazowe z góry kolumny A przedostają się przewodem 11 do deflegmatora 12, chłodzonego wodą, w którym większa część fosgeny kondensuje się i jest zawracana na szczyt kolumny A przewodami 13 i 14.

Gazowy chlorowódor, zanieczyszczony fosgenem, przechodzi do kolumny B przewodem 15. Kolumna ta, tak jak kolumna A, pracuje pod ciśnieniem 35 kG/cm². Fosgen oddziela się w niej od chlorowodoru i zawraca się przewodem 14 na szczyt kolumny A. Gazowy chlorowódor kondensuje się w kondensatorze 17, chłodzonym przepływającą solanką, utrzymywaną w temperaturze 12°C. Przewodem 19 odprowadza się 12,4 kg/godz. ciekłego czystego kwasu chlorowodorowego.

Z dołu kolumny A, gdzie panuje temperatura 170°C przewodem 20 odprowadza się mieszaninę o składzie:

Dwuizocyjanian toluilenu	14,8 kg/godz.
Fosgen	150 kg/godz.
Toluen	133 kg/godz.

Mieszaninę tę wprowadza się do kolumny C pracującej pod ciśnieniem 2 kG/cm².

Ze szczytu kolumny C przewodem 21 odprowadza się 150 kg/godz. fosgeny i przesyła się go do fosgenizacji. Przewodem 22 z dołu kolumny, gdzie panuje temperatura 158°C odprowadza się mieszaninę o składzie:

Dwuizocyjanian toluilenu	14,8 kg/godz.
Toluen	133 kg/godz.

Mieszaninę tę wprowadza się do kolumny D, w której panuje ciśnienie 200 mm Hg. Z jej szczytu, gdzie panuje temperatura 70°C przewodem 26 odprowadza się 65 kg/godz. toluenu. Doł kolumny D jest ogrzewany do temperatury 115°C parami wychodzącymi ze szczytu kolumny E, która pracuje pod ciśnieniem atmosferycznym. Ze szczytu kolumny E przewodem 27 odprowadza się 65,4 kg/godz. toluenu, a z dołu tej kolumny, przewodem 33 przesyła się do górnej części kolumny F, pracującej

pod ciśnieniem 10 mm Hg mieszaninę o składzie:

Dwuizocyjanian toluilu	14,8 kg/godz.
Toluen	2,6 kg/godz.

W górnej części kolumny F, chłodzonej solanką, kondensują się pary toluenu, zanieczyszczone niewielką ilością izocyjanianu. Toluen ten przesyłany jest, w ilości 2,6 kg/godz. przewodami 29 i 23 do zasilania kolumny D. Z dołu kolumny F przewodem 30 odprowadza się 14,8 kg/godz. dwuizocyjanianu toluilu (o temperaturze 150°C), co odpowiada wydajności 96%.

Dwuizocyjanian może być używany w stanie otrzymany w tym procesie lub też można go poddać rafinacji.

Całą operację można również prowadzić pod ciśnieniem niższym od 35 kG/cm² lecz wyższym od 10 kG/cm² w kolumnach A i B i tym samym zmniejszyć nadmiar fosgeny, ale to spowoduje wzrost kosztów skroplenia chlorowodoru na szczycie kolumny B.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ciągły sposób wytwarzania estrów izocyjanowych na drodze reakcji fosgeny z aminą do chloru karbamyłowego przy zachowaniu podwyższonego ciśnienia i następnie na drodze dysocjacji termicznej tego chloru, **znamienny tym**, że dysocjację chloru karbamyłowego prowadzi się pod ciśnieniem 10—50 kG/cm², najkorzystniej 15 kG/cm².

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zarówno reakcję fosgeny z aminą, jak i dysocjację chloru karbamyłowego do izocyjanianu prowadzi się pod tym samym ciśnieniem.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję fosgeny z aminą prowadzi się w temperaturze 40—120°C, najkorzystniej 80—115°C.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dysocjację chloru karbamyłowego prowadzi się w temperaturze 120—180°C, najlepiej w 130—145°C.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję fosgeny z aminą prowadzi się w środowisku obojętnego rozpuszczalnika i w obecności nadmiaru fosgeny.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję fosgeny z aminą do izocyjanianu prowadzi się w środowisku obojętnego niskowrzącego rozpuszczalnika organicznego na przykład izomałanu etylowego, toluenu, chlorobenzenu.

7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że reakcję fosgeny z aminą prowadzi się w układzie zamkniętym, zawierającym pompę cyrkulacyjną i rozdzielacz gazów utworzony z poziomego osadnika stożkowego, przy czym układ zasilany jest w sposób ciągły aminą, rozpuszczalnikiem i fosgenem.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że stosuje się natężenie przepływu mieszaniny reakcyjnej w układzie zamkniętym 10—30 krotnie, korzystnie 20—30-krotnie większe od całkowitej objętości reagentów wprowadzonych do układu w jednostce czasu.

9. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że dysocjację chloru karbamyłowego do izocyjanianu prowadzi się w kolumnie destylacyjnej pod ciśnieniem 10—50 kG/cm², do której przechodzi mieszanina reakcyjna otrzymana z reakcji fosgeny z aminą, przy czym u dołu kolumny utrzymuje się temperaturę na poziomie 120—180°C w celu zapewnienia równocześnie przemiany chloru karbamyłowego w izocyjanian i destylacji związków lotnych (chlorowodoru i fosgeny) z mieszaniny reakcyjnej.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że z górnej części kolumny destylacyjnej odprowadza się chlorowódor i fosgen, które kieruje się do oddzielnej kolumnienki destylacyjnej w celu oddzielenia fosgeny, który zawraca się z dołu kolumnienki na szczyt kolumny destylacyjnej, a chlorowódor skrapla się w kondensatorze umieszczonym na szczycie kolumnienki.

11. Sposób według zastrz. 1—10, **znamienny tym**, że odprowadzoną u dołu kolumny destylacyjnej surową mieszaninę fosgeny, izocyjanianu i rozpuszczalnika kieruje się do następnej kolumny destylacyjnej, w której pod niewielkim nadciśnieniem rzędu 1—5 kG/cm² oddziela się fosgen od mieszaniny izocyjanianu i rozpuszczalnika.

12. Sposób według zastrz. 1—11, **znamienny tym**, że mieszaninę izocyjanianu i rozpuszczalnika uwolnioną od fosgeny rozdestylowuje się w układzie trzech kolumn, z których w pierwszej pracującej pod ciśnieniem atmosferycznym lub pod niewielką próżnią, oddziela się część rozpuszczalnika i niżej wrzące zanieczyszczenia, zaś w drugiej oddziela się większą część rozpuszczalnika, a pozostała ilość oddziela się w trzeciej kolumnie pracującej pod niższym ciśnieniem niż kolumna pierwsza.

