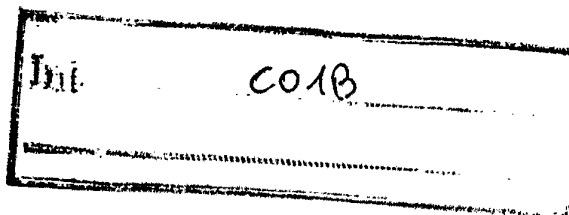


444.108



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE FOSGENO" a fa-
vor de la firma francesa SOCIETE TOULOUSAINNE DE PRODUITS
CHIMIQUES "TOLOCHIMIE", residente en 25, quai Paul
Doumer 92408 COURBEVOI (Francia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento
para la fabricación de fosgeno a partir de cloro y óxido
de carbono.

5. El fosgeno es un producto intermediario de
síntesis que tiene mucha importancia, sobre todo en la
química de los poliuretanos, porque permite fabricar
isocianatos partiendo de las aminas correspondientes.

10. Los métodos para la fabricación de fosgeno
consisten con la mayor frecuencia en hacer reaccionar
una mezcla de cloro y de óxido de carbono. La reacción

puede suscitarse mediante irradiación ultravioleta o gamma, pero industrialmente se la realiza por lo general en fase de vapor haciendo pasar una corriente de cloro y óxido de carbono sobre carbono en forma, por ejemplo, de carbón activo.

5.

En estas condiciones, uno de los problemas principales que plantea esta fabricación consiste en la evacuación de las calorías desprendidas a causa de la fuerte exotermia de la reacción.

10. Las soluciones clásicas para este tipo de problema se basan por lo general en diluir los gases reaccionales, ya sea por medio de un gas inerte respecto a la reacción, ya sea por medio de los gases de cola, de los que se ha excluido el producto buscado. Ambas técnicas presentan inconvenientes. En efecto, el gas inerte se pierde, lo que incrementa el coste del procedimiento, y la reciclización de los gases de cola impone la utilización de una máquina giratoria cuyo funcionamiento es siempre delicado cuando los productos que se manejan son tan peligrosos como el óxido de carbono y el fosgeno.

15.

20.

Los solicitantes han descrito en otra solicitud de patente francesa un procedimiento para la fabricación que consiste en fraccionar la introducción de cloro. Esta técnica ha permitido ciertamente un control mejor de la reacción, pero quedaba por mejorar la productividad de las instalaciones.

25.

Podía tomarse en cuenta, desde luego, el fraccionamiento de la introducción del óxido de carbono, pero las enseñanzas de la literatura se oponían a tal práctica. En efecto, en cuanto alcanza al conocimiento de los solicitantes, siempre se ha indicado que conviene efectuar la reacción en presencia de un exceso de óxido de carbono (patente francesa n° 2.109.186 o C.A. 74 66194 a).

De manera sorprendente y contradictoria de las enseñanzas de la práctica anterior, los solicitantes han puesto a punto un procedimiento que consiste en fraccionar la introducción del óxido de carbono, conduciendo pues a un exceso de cloro respecto a la estequiometría en el primer reactor, los primeros reactores, la primera zona de reacción o las primeras zonas de reacción, y que presenta ventajas importantes, las cuales se detallarán más adelante.

El invento atañe por lo tanto a un procedimiento para la fabricación de fosgeno por reacción en fase de vapor entre cloro y óxido de carbono a temperatura comprendida entre 50 y 400° C y bajo presión absoluta comprendida entre 1 y 10 bares, en presencia de carbono, procedimiento que se caracteriza en que:

- la reacción se efectúa por paso de los reactivos sobre dos lechos sucesivos, a lo menos, de catalizador;

- la totalidad del cloro se introduce al nivel del primer lecho y una fracción del total de óxido de carbono se introduce a nivel de cada lecho; (en el primer lecho la relación molar cloro/óxido de carbono es superior a 1 y, en general esta comprendida entre 1,2 y 5)
- 5.
- la relación molar de óxido de carbono total a cloro es superior a 0,95

Aunque ciertamente la relación molar de las cantidades totales/óxido de carbono y de cloro es por lo general superior a 1 (exceso de óxido de carbono), esta condición no se establece habitualmente más que en el último reactor.

10.

El cloro industrial conviene perfectamente para la realización práctica de este procedimiento. El cloro puede eventualmente, ser fraccionado, pero a condición de que en el primer reactor la relación molar cloro/óxido de carbono sea superior a 1.

15.

El óxido de carbono puede contener hasta 5% en volumen de dióxido de carbono. Sin embargo, cuanto mayor es la pureza, más fáciles de resolver resultan los problemas de separación de los productos de reacción.

20.

La relación molar óxido de carbono total / cloro debe ser superior a 0,95. Cuando está comprendida entre 0,95 y 1, conviene establecer medios para la separación del cloro en exceso y el fosgeno obtenido. Por ejemplo, una destilación permite efectuar esta separación. Con preferencia, la relación molar se fija entre 1,0 y 1,10. En efecto, los solicitantes han comprobado que en este caso las condiciones de funcionamiento de las instalaciones son las más sencillas, sobre todo por lo que atañe a la

25.

eliminación del exceso de óxido de carbono, la cual se obtiene cómodamente por simple condensación del fosgeno. Si la relación molar es superior a 1,10, las instalaciones que han de ponerse en marcha para la recuperación del óxido de carbono en exceso gravan los costes de inversión y de explotación sin que se obtenga por otra parte ventaja importante.

El carbono en cuya presencia se lleva a cabo la reacción se elige de preferencia en forma de partículas o de gránulos, cuyas propiedades geométricas y mecánicas no implican ninguna dificultad para la puesta en práctica. Los carbones activos con superficie específica del orden de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ y granulometría comprendida entre 0,4 y 5 mm se prefieren en la práctica. No obstante, conviene señalar que las condiciones que se han enunciado respecto al carbón no son críticas.

Según una modalidad particular de realización del procedimiento de este invento, el catalizador puede diluirse por medio de una carga inerte, tal como el grafito.

La temperatura dentro de la masa catalítica está comprendida entre 50 y 400°C . Pero estas cifras son condiciones límites, y por término medio la temperatura de la zona reaccional está más generalmente comprendida entre 250 y 350°C . Los solicitantes han comprobado, y en ello reside una de las ventajas del procedimiento,

que la presencia de un gran exceso de cloro en el primer reactor o los primeros reactores favorece el despliegue de la zona reaccional, limitando así la temperatura máxima de la masa catalítica. Esta limitación es muy superior a la que se advierte en el caso de procederse a fraccionar la introducción del cloro. Parece, en efecto, que los mecanismos de adsorción, condensación y desorción de los gases a nivel del catalizador son tales, que un exceso de cloro resulta muy favorable para el desarrollo de la reacción. Se nota, en efecto, una productividad elevada de las instalaciones, mayor duración de vida del catalizador y reacciones secundarias limitadas.

La presión absoluta dentro de los reactores está comprendida entre 1 y 10 bares, y de preferencia entre 3 y 7 bares. Por debajo de la presión atmosférica la productividad se vuelve débil y además la condensación del fosgeno se vuelve difícil. Por encima de 10 bares, las ventajas de la presión sobre la química de la reacción están compensadas por el coste del material para resistir a esta presión. Según una modalidad del procedimiento, la presión en los diversos reactores puede no ser igual. Sin embargo, siempre queda comprendida entre 1 y 10 bares.

Aunque nada prohíbe considerar la utilización de otros tipos de aparatos, se prefieren los reactores tubulares. Una modalidad particularmente ventajosa

de realización práctica consiste en utilizar un haz tubular enfriado por un líquido refrigerante tal como el agua o el tetracloruro de carbono.

5. Según una variante del procedimiento, en los casos en que la relación molar global óxido de carbono total / cloro es superior a 1 y se desea obtener un fosgeno muy puro, sobre todo con un contenido de cloro inferior a 200 ppm, es útil hacer que los gases de reacción, después de pasar por los reactores, pasen por uno o más acabadores.
- 10.

El ejemplo que sigue ilustra el invento sin limitarlo a las características operatorias que se describen específicamente.

Ejemplo

15. Dos reactores monotubulares de 27 mm de diámetro, montados en serie, se cargan de carbón activo (carbón procedente de la nuez de coco; superficie específica: $1200 \text{ m}^2/\text{g}$; granulometría: 1,25 a 3 mm; densidad aparente: 0,5) en altura de 1,05 m.
20. Al nivel del primer reactor ingresan 3,580 kg/h de cloro y 0,744 kg/h de óxido de carbono, mientras en la mezcla de fosgeno y cloro que entra en el segundo reactor se introducen 0,744 kg/h de óxido de carbono (relación molar global óxido de carbono total / cloro = 1,05).

La presión es de 5 bares y el enfriamiento se asegura por medio de una envoltura doble por la que circula agua.

5. Al salir del segundo reactor, la mezcla gaseosa pasa a un acabador de 80 mm de diámetro, cargado de carbón activo en altura de 1 m.

A la salida del acabador, la mezcla se envía a un condensador de salmuera que permite recuperar fosgeno que contiene menos de 200 ppm de cloro.

10. En un período de 288 horas de funcionamiento, la unidad piloto ha producido 1440 kg de fosgeno, o sea 5 kg/h (rendimiento: 99 %); la temperatura máxima observada en el reactor ha sido de 350° C, y la temperatura media, de 290° C.

-.-

N O T A

15. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente francesa nº 75.01 201 del 8 de Enero de 1975.

20. 1. Procedimiento para la fabricación de fosgeno, por reacción en fase de vapor entre cloro y óxido de carbono a temperatura comprendida entre 50°C y 400°C y bajo presión comprendida entre 1 y 10 bares, en presencia de carbono, caracterizado en que:

- la reacción se efectúa por paso de los reactivos sobre dos lechos de catalizador, a lo menos, sucesivos;
 - se introduce al nivel del primer lecho el cloro, y una fracción del óxido de carbono de tal manera que a este nivel la relación molar cloro/Co sea superior a 1;
 - la relación molar global de óxido de carbono a cloro total es superior a 0,95.
- 5.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la totalidad del cloro se introduce a nivel del primer lecho y se introduce una fracción del óxido de carbono a nivel de cada lecho.

10.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que la relación molar de óxido de carbono total a cloro está comprendida entre 0,95 y 1,1.

15.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, en que preferentemente la relación molar de óxido de carbono total a cloro está comprendida entre 1 y 1,10.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de la zona reaccional está comprendida entre 250 y 350°C.

20.

6. Procedimiento según una cualquiera de las

reivindicaciones anteriores, en el que la presión está comprendida preferentemente entre 3 y 7 bares.

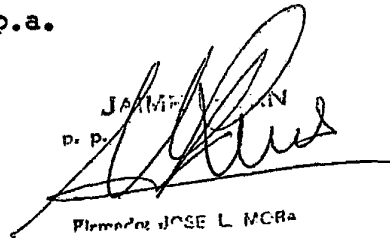
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por comprender además una etapa para el acabado de la reacción.
- 5.

8. Procedimiento para la fabricación de fosgeno.

- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 10 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.
- 10.

Madrid, a 7 de Enero de 1976.

p.a.

JAMME
D. P.

Plomador JOSE L. MORA