

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 677**

51 Int. Cl.:

**C01B 32/80** (2007.01)

**C25B 1/00** (2006.01)

**C25B 9/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2014 E 14171871 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 2955158**

54 Título: **Un proceso para la producción segura de fosgeno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.02.2021**

73 Titular/es:

**HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)  
Haldor Topsøes Allé 1  
2800 Kgs. Lyngby, DK**

72 Inventor/es:

**JAKOBSSON, NIKLAS BENGT;  
HIINEMANN, BERIT;  
FRIIS PEDERSEN, CLAUS y  
SCHJODT, NIELS CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 804 677 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

Un proceso para la producción segura de fosgeno

5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción segura de fosgeno. Más específicamente se refiere a un proceso para la producción de fosgeno en una planta más pequeña, es decir, una planta con una capacidad nominal inferior a 10 toneladas por hora, preferentemente inferior a 1 tonelada por hora, a partir de monóxido de carbono y cloro según el esquema de reacción



en el que los reactantes gaseosos CO y Cl<sub>2</sub> se producen en el sitio a partir de materias primas mucho menos peligrosas que COCl<sub>2</sub>, CO y Cl<sub>2</sub>.

15 El fosgeno (dicloruro de carbonilo) es un gas venenoso incoloro que tiene la fórmula COCl<sub>2</sub>. Es un producto químico importante en la preparación de productos intermedios y finales en prácticamente todas las ramas de la química. Se utiliza como reactivo industrial y componente básico en la síntesis de una gran cantidad de productos farmacéuticos y otros compuestos orgánicos. El mayor campo de aplicación en términos de cantidad es la preparación de diisocianatos para la química del poliuretano, en particular diisocianato de tolueno y diisocianato de 4,4'-metilendifenilo. Por lo tanto, en Estados Unidos, aproximadamente el 80 por ciento de la producción total de fosgeno se utiliza para la preparación de diversos productos de isocianato, que a su vez se utilizan para la producción de resinas de poliuretano y diversos plaguicidas. Aproximadamente el 10 por ciento de la producción de fosgeno se utiliza para la producción de policarbonatos, mientras que el resto se utiliza para producir compuestos de carbonato orgánicos y cloruros de ácidos.

25 Industrialmente, el fosgeno se produce haciendo pasar monóxido de carbono purificado y cloro gaseoso a través de un lecho de carbón activado poroso, que sirve como catalizador. La reacción se muestra en la ecuación (1) anterior.

Este proceso básico de fabricación de fosgeno no ha cambiado significativamente desde la década de 1920 y comprende la preparación y la purificación de las materias primas cloro y monóxido de carbono, la dosificación y el mezclado de estos materiales, la reacción de los gases mezclados sobre el carbón activado y la condensación y la purificación del producto fosgeno.

35 El proceso normalmente se opera de forma continua, empleando un alto grado de automatización. Debido a la toxicidad del fosgeno, una parte integral del diseño de la planta la constituyen amplias medidas de seguridad. La reacción es rápida y casi cuantitativa con respecto a ambos reactivos. En plantas a gran escala, el fosgeno se produce en operación en estado estacionario, y el producto requiere un almacenamiento posterior. Las plantas están provistas de un sistema de absorción de seguridad, con el que se absorbe y se destruye con una solución cáustica en circulación el exceso de fosgeno.

40 Para usuarios a pequeña y mediana escala, por ejemplo menos de 1 tonelada por hora, la producción de productos de fosgeno transformados, tales como productos intermedios químicos, biocidas y productos intermedios farmacéuticos, a menudo se realiza en campañas de producción o con grandes relaciones de reducción requeridas, ya que todo el fosgeno producido debe consumirse inmediatamente dado que el almacenamiento es demasiado peligroso y por este motivo está estrictamente regulado. Por lo tanto, las plantas de fosgeno típicas con una capacidad de producción inferior a 1 tonelada por hora pueden adaptarse a una relación de reducción inferior al 30% e incluso inferior al 10% si se puede aceptar una calidad de fosgeno ligeramente inferior.

Una serie de patentes y solicitudes de patentes describen la preparación de fosgeno mediante la reacción anterior. Por ejemplo, el documento DE 19 916 856 A1 describe la preparación de fosgeno a partir de CO, Cl<sub>2</sub> y un catalizador de haluro metálico (cloruro de Al o Ga). En el documento WO 98/28227 A1 se utiliza un catalizador de carbono que tiene un contenido de metal activo  $\geq 1000$  ppm, y el documento JP 10120410 A2 utiliza Cl<sub>2</sub> y CO que contiene hasta el 6 por ciento en moles de H<sub>2</sub>. El amarilleamiento del producto fosgeno se evita reduciendo el contenido de H<sub>2</sub> en el CO.

55 Según el documento US 4.073.806 B, el fosgeno se prepara a partir de cloro y monóxido de carbono por interreacción catalítica de múltiples etapas en la que todo el cloro requerido y al menos algo, pero menos que la totalidad, del monóxido de carbono requerido se introduce en una zona de reacción de la primera etapa, introduciéndose el monóxido de carbono requerido restante a la o las zonas de reacción conectadas en serie dispuestas posteriormente a dicha zona de reacción de la primera etapa.

60 El documento US 2013/0072717 A describe un reactor para preparar fosgeno por reacción en fase gaseosa de CO y Cl<sub>2</sub> en presencia de un catalizador sólido, teniendo dicho reactor un haz de tubos catalizadores paralelos alineados en la dirección longitudinal del reactor en un patrón de diseño complicado.

65 Finalmente, el documento WO 2005/054128 A2 describe procedimientos y sistemas para la síntesis de fosgeno con marcado por medio de luz UV. También se describen procedimientos para sintetizar compuestos marcados útiles para

tomografía por emisión de positrones (PET) a partir de fosgeno marcado. Los compuestos marcados con isótopos de carbono resultantes son útiles como radiofármacos, especialmente para su uso en PET. También se proporcionan kits asociados para estudios de PET.

5 La reacción es muy exotérmica; la entalpía de formación es de -107,6 kJ/mol, y por lo tanto el reactor debe enfriarse. Típicamente, la reacción se lleva a cabo a entre 50 y 150 °C, porque a temperaturas superiores a 200 °C el fosgeno se convierte de nuevo en monóxido de carbono y cloro. El monóxido de carbono se utiliza en un pequeño exceso para asegurar que todo el cloro reaccione y se obtenga fosgeno desprovisto de cloro. La reacción puede llevarse a cabo a presión atmosférica o a presión superatmosférica, frecuentemente de 2 a 3 bares, de forma que el fosgeno se pueda condensar por medio de agua de enfriamiento. La producción mundial de fosgeno se estima que es de alrededor de 3 millones de t/año.

15 El fosgeno es un gas extremadamente tóxico que cayó en descrédito al utilizarse como gas venenoso durante la Primera Guerra Mundial. Por lo tanto, el fosgeno figura en el anexo 3 de la Convención sobre Armas Químicas, y todavía se lo considera un agente de guerra química viable. El fosgeno es un veneno insidioso, ya que el olor puede no notarse y los síntomas pueden aparecer lentamente. El umbral de detección de olores para el fosgeno es de 0,4 ppm, que es cuatro veces el TLV (valor umbral límite) y, por lo tanto, los productores y los consumidores de fosgeno están muy centrados en la seguridad con respecto a cualquier proceso en el que participe el fosgeno. Dos de las pautas de seguridad que se siguen generalmente son

- 20 - evitar el almacenamiento de grandes cantidades de productos químicos tóxicos, que es una lección muy importante aprendida del desastre en Bhopal, India, en 1984 y
- 25 - siempre que sea posible evitar la manipulación por seres humanos de recipientes con productos químicos muy venenosos. Se sabe que se han producido accidentes mortales relacionados con la manipulación de recipientes de fosgeno.

30 Para observar las directrices anteriores, el fosgeno generalmente se produce y se utiliza dentro de la misma planta industrial. En Estados Unidos, más del 99% de la producción de fosgeno se utiliza en el sitio donde se ha producido.

35 Sin embargo, para asegurar una producción segura de fosgeno, evitar el almacenamiento y la manipulación del fosgeno no es suficiente. También es muy importante evitar el almacenamiento y la manipulación de grandes cantidades de materias primas peligrosas para el proceso de preparación. A este respecto, constituyen un grave riesgo para la salud especialmente el cloro y el monóxido de carbono.

40 El cloro constituye un riesgo para la salud cuando está presente en concentraciones de aproximadamente 1 ppm. Más específicamente, el valor umbral límite (TLV) como límite de exposición a corto plazo (STEL) es de 1 ppm, y sobre la base de un promedio de tiempo ponderado (TWA) de 8 horas es de 0,5 ppm. En comparación, el fosgeno constituye un riesgo para la salud cuando está presente en concentraciones de una décima parte de las del cloro, es decir, 0,1 ppm sobre la base de un TWA. Con respecto a la producción de fosgeno, el cloro se producirá típicamente en el mismo sitio. Esta puede llevarse a cabo, por ejemplo, electrolíticamente a partir de sal (NaCl) y agua en un proceso que puede utilizarse para volúmenes grandes y pequeños de cloro:



En lugar de NaCl, se puede utilizar cloruro de potasio (KCl):



50 Con respecto al monóxido de carbono, este compuesto presenta un riesgo para la salud cuando está presente en concentraciones inferiores a 100 ppm, siendo los TLV de 100 ppm sobre la base de STEL y 25 ppm sobre la base de TWA, y en plantas más grandes (> 1 t/hora) a menudo se produce en el mismo sitio en el que se produce el fosgeno. En este caso, el monóxido de carbono puede producirse, por ejemplo, por craqueo de metanol:



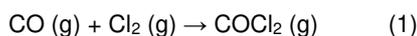
o mediante reformación de gas natural:



65 En ambas situaciones el H<sub>2</sub> y el CO deben estar separados. Este proceso es muy costoso cuando se lleva a cabo a pequeña escala y, por lo tanto, no es adecuado para volúmenes de CO más pequeños. En plantas de fosgeno pequeñas, el CO se suministrará típicamente en remolques tubulares, a menudo transportados a cientos de kilómetros de las unidades centrales de producción de CO. Los remolques tubulares de CO deben intercambiarse con frecuencia, a menudo varias veces al día, lo que genera un riesgo muy importante para el personal involucrado en la producción de fosgeno. Por lo tanto, con respecto a plantas de producción de fosgeno más pequeñas, el transporte, la

manipulación y el almacenamiento de CO constituyen un grave riesgo para la seguridad, tanto en el sitio de producción como con relación al transporte regular de grandes volúmenes de CO. Para plantas de fosgeno pequeñas en ubicaciones remotas, la disponibilidad de los remolques tubulares de CO también es un problema. En algunos casos, cuando el suministro de CO no está disponible, las plantas tienen que utilizar otros procedimientos para generar CO, tales como la quema subestequiométrica de carbón autóctono, que no obstante es un procedimiento mucho menos eficaz y mucho más contaminante. Además, puede haber presencia de trazas de O<sub>2</sub> en el CO gaseoso producido de esta forma. Esto no es deseable, ya que el O<sub>2</sub> se combinará con el catalizador de carbono para formar CO<sub>2</sub>, consumiendo así el catalizador.

La presente invención se refiere así a un concepto novedoso para la producción de fosgeno, que también es seguro cuando se lleva a cabo en plantas más pequeñas. En el presente contexto, una planta más pequeña es una planta que produce menos de 10 toneladas de fosgeno por hora, preferentemente menos de 1 tonelada de fosgeno por hora. Más específicamente, la invención se refiere a un proceso para la producción de fosgeno (COCl<sub>2</sub>) a partir de monóxido de carbono y cloro según el esquema de reacción



en el que el CO se produce en el sitio según la ecuación



a partir de una materia prima basada en dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

Un ejemplo de este concepto de producción novedoso se muestra en la figura 1, en el que el cloro se produce electrolíticamente a partir de sal (NaCl) y agua en el reactor A según la ecuación (2) anterior. El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) que, a diferencia del CO, es un gas relativamente inofensivo, se convierte localmente en monóxido de carbono en el reactor B según la reacción (6) anterior. Después, la síntesis de fosgeno se lleva a cabo en el reactor C haciendo reaccionar CO con Cl<sub>2</sub> según la ecuación (1) anterior.

Este concepto novedoso para la producción de fosgeno se basa en el uso de materias primas primarias para las que las concentraciones de escape superiores a 1000 ppm o incluso superiores a 10.000 ppm o al 10% no supondrán ningún riesgo para la salud.

El dióxido de carbono, que es necesario para producir el monóxido de carbono requerido, se puede producir localmente, por ejemplo a partir de gas natural u otros hidrocarburos mediante reformación tal como se ha mencionado anteriormente en combinación con la reacción de desplazamiento de vapor de agua. El monóxido de carbono también puede capturarse a partir de la fermentación del gas efluente, de centrales eléctricas o del gas de combustión de motores, extraerse del gas de síntesis o capturarse de fuentes de CO<sub>2</sub> subterráneas naturales.

Para este propósito están disponibles tecnologías bien establecidas, que generalmente se basan en diversas tecnologías de depuración, en las que el CO<sub>2</sub> se captura en fase líquida que contiene, por ejemplo, una amina, y posteriormente se libera a la atmósfera o se utiliza en diversos procesos. También se puede producir a partir del dióxido de carbono contenido en el aire atmosférico.

Para la producción de monóxido de carbono a pequeña y mediana escala, el CO<sub>2</sub>, por lo general, se captura de una fuente tal como las mencionadas anteriormente, se purifica para cumplir con la calidad técnica o alimentaria y después se transporta en camiones en forma líquida. El camión suministra el CO<sub>2</sub> a un tanque de almacenamiento local en el que el CO<sub>2</sub> se almacena en forma líquida. La unidad de tanque está equipada con un evaporador y el CO<sub>2</sub> se suministra a la planta generadora de monóxido de carbono desde el tanque de almacenamiento.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la conversión de CO<sub>2</sub> a CO se lleva a cabo preferentemente electrolíticamente en un sistema de apilamiento SOEC tal como se muestra en la figura 2:

El dióxido de carbono se alimenta al lado del combustible de un sistema SOEC con una corriente que se aplica para convertir CO<sub>2</sub> a CO y transportar el exceso de oxígeno al lado de oxígeno del sistema SOEC. Puede utilizarse aire, nitrógeno o CO<sub>2</sub> para purgar el lado de oxígeno. Purgar el lado de oxígeno del sistema SOEC tiene dos ventajas:

- reducir la concentración de oxígeno y los efectos corrosivos relacionados con el mismo, y
- proporcionar medios para alimentar energía en el sistema SOEC, operando así endotérmicamente.

El flujo de producto del sistema SOEC contiene CO y CO<sub>2</sub> mezclados. Este se puede alimentar directamente a la producción de fosgeno, o la concentración de CO se puede aumentar en un proceso de separación, tal como adsorción por cambio de presión (PSA), adsorción por cambio de temperatura (TSA), separación por membrana, separación criogénica o tecnología de depuración de líquidos, por ejemplo lavado con N-metildietanolamina (MDEA).

Dos ventajas importantes del uso de un sistema SOEC para proporcionar CO con respecto a la producción de fosgeno son que:

- 5 - el subproducto de oxígeno pasa por una membrana y, por lo tanto, no habrá oxígeno en el flujo de producto de CO, y
- el contenido restante de CO<sub>2</sub> en el flujo de producto es prácticamente inerte en el proceso de síntesis de fosgeno y no conducirá a la producción de subproductos no deseados en el proceso de síntesis de fosgeno.

10 El proceso de electrólisis en la SOEC requiere una temperatura de operación de entre 650 y 850 °C. Dependiendo de las condiciones de operación específicas, la configuración del apilamiento y la integridad del apilamiento, la operación general puede consumir calor (es decir, ser endotérmica), puede ser térmicamente neutra o puede generar calor (es decir, ser exotérmica). Cualquier operación realizada a temperaturas tan altas también conduce a una pérdida de calor significativa. Por lo tanto, normalmente se requerirá calentamiento externo para alcanzar y mantener la temperatura de operación deseada.

15 Al producir CO localmente a partir de dióxido de carbono, se posibilita producir fosgeno

- 20 - sin la necesidad de almacenar grandes cantidades de productos químicos venenosos,
- sin el transporte de productos químicos venenosos al interior o al exterior de la planta de fosgeno, y
- sin la necesidad de un intercambio continuo de recipientes o tanques con productos químicos venenosos.

25 La producción local de CO a partir de dióxido de carbono también tiene algunas ventajas clave en comparación con la producción de CO a partir de la reformación del gas natural o el craqueo de metanol. Es muy importante que la materia prima de CO para la producción de fosgeno esté desprovista de metano, ya que si hay metano presente, este formará la impureza perjudicial CCl<sub>4</sub> (tetraclorometano). Esta impureza es notoriamente difícil de evitar y eliminar, y provocará un deterioro óptico del producto terminado, especialmente los productos de policarbonato. El CO obtenido mediante la producción local de CO<sub>2</sub> estará desprovisto de metano, ya que la materia prima de CO<sub>2</sub> disponible comercialmente no contiene metano y no se puede formar metano durante la conversión. También es muy importante asegurar que no haya presencia de H<sub>2</sub> ni de H<sub>2</sub>O en la materia prima, ya que esta conducirá a la formación de HCl causando problemas de corrosión. El CO producido por reformación de gas natural o por craqueo de metanol contendrá estas impurezas, mientras que el CO producido localmente a partir de CO<sub>2</sub> evita estas impurezas, por lo que disminuye el riesgo de corrosión y aumenta la seguridad del proceso. La calidad del producto típicamente requerida es CCl<sub>4</sub> < 20-80 ppm. Los requisitos mínimos para la materia prima de CO son CH<sub>4</sub> < 0,1% en volumen y H<sub>2</sub> < 0,5% en volumen, aunque pueden ser más estrictos dependiendo del requerimiento de calidad del producto real. La limitación con respecto al oxígeno es más un problema operativo, ya que si hay oxígeno en la alimentación de CO, este se introduce en el reactor de fosgeno. Si hay oxígeno en la alimentación de CO, este oxida el catalizador de carbón activado dispuesto en el reactor de fosgeno, consumiendo así el catalizador de fosgeno y formando CO<sub>2</sub>.

40 Para evitar la presencia de CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub> en el gas producto CO de una unidad SOEC es importante alimentar a la unidad SOEC una materia prima de CO<sub>2</sub> suficientemente pura. Es particularmente importante evitar la presencia de H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en el CO<sub>2</sub> alimentado a la SOEC, ya que el H<sub>2</sub>O se convertirá en H<sub>2</sub> que a su vez puede combinarse con el CO<sub>2</sub> para formar CH<sub>4</sub>. En consecuencia, el contenido de H<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub>O en la materia prima deberá ser muy inferior al 0,5%. Este requisito se puede cumplir, por ejemplo, con "CO<sub>2</sub> de calidad alimentaria" tal como se define en la norma 70/08/E de la EIGA (Asociación Europea de Gases Industriales) que establece límites muy bajos para el CO<sub>2</sub> con respecto al contenido de humedad (agua), amoníaco, oxígeno, NO<sub>x</sub>, hidrocarburos volátiles, acetaldehído, benceno, monóxido de carbono, metanol, cianuro de hidrógeno y azufre total.

50 Una característica especial del generador de monóxido de carbono de SOEC es que se puede operar con relaciones de reducción muy bajas, de forma que la producción de CO en cada caso se pueda adaptar a la materia prima requerida para la producción de fosgeno. Especialmente los productores a pequeña y mediana escala requieren altas relaciones de reducción inferiores al 10%. La planta de SOEC puede adaptarse a ello, e incluso de un modo que preserve la vida útil del apilamiento de manera óptima. La reducción se logra operando solo un subconjunto de los apilamientos, preservando así la vida útil de los apilamientos que no están en funcionamiento.

55 Además, será posible explotar subproductos del sistema SOEC en la producción de cloro y viceversa, es decir, explotar subproductos de la producción de cloro en el sistema SOEC, a saber:

- 60 - El cloro se puede obtener a partir de HCl y oxígeno:



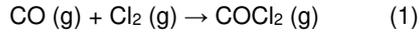
65 en el que se puede utilizar el oxígeno del sistema SOEC, y

- Los apilamientos SOEC también pueden utilizarse en modo inverso como apilamientos de celdas de combustible. Siempre que no sea necesaria la capacidad total en la planta de CO, es posible utilizar parte de la unidad SOEC para generar energía eléctrica a partir del hidrógeno producido en la planta de cloro.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para la producción de fosgeno (COCl<sub>2</sub>) a partir de monóxido de carbono y cloro según el esquema de reacción

5



en el que el CO se produce electrolíticamente en el sitio a partir de una materia prima basada en dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) según la ecuación

10



en un sistema de apilamiento de celdas de electrólisis de óxido sólido (SOEC).

15

2. Proceso según la reivindicación 1, en el que el CO<sub>2</sub> utilizado para la producción de CO contiene menos del 0,5% de H<sub>2</sub> y menos del 0,5% de H<sub>2</sub>O, siendo la concentración total de H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O preferentemente inferior al 0,5%.

3. Proceso según la reivindicación 1, en el que el sistema de apilamiento SOEC que produce CO se adapta a relaciones de reducción inferiores al 30%, preferentemente inferiores al 10%.

20

4. Proceso según la reivindicación 1, en el que el oxígeno del sistema de apilamiento SOEC se utiliza en su totalidad o en parte para la producción de cloro.

25

5. Proceso según la reivindicación 1 o 2, en el que el CO se produce en el sitio a partir de CO<sub>2</sub> obtenido a partir de gas natural, de hidrocarburos líquidos o de gases de escape de motor o de CO<sub>2</sub> contenido en el aire atmosférico.

30

6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que parte de la unidad SOEC se utiliza para generar energía eléctrica a partir del hidrógeno producido en la planta de cloro cuando no se necesita la capacidad total de la planta de CO.

35

7. Una planta para la producción de fosgeno a partir de monóxido de carbono y cloro mediante un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

35

- teniendo dicha planta una capacidad nominal inferior a 10 toneladas de fosgeno por hora, preferentemente inferior a 1 tonelada de fosgeno por hora y

- comprendiendo dicha planta un sistema de apilamiento de celdas de electrólisis de óxido sólido (SOEC) que produce CO para su uso junto con cloro en la síntesis de fosgeno.

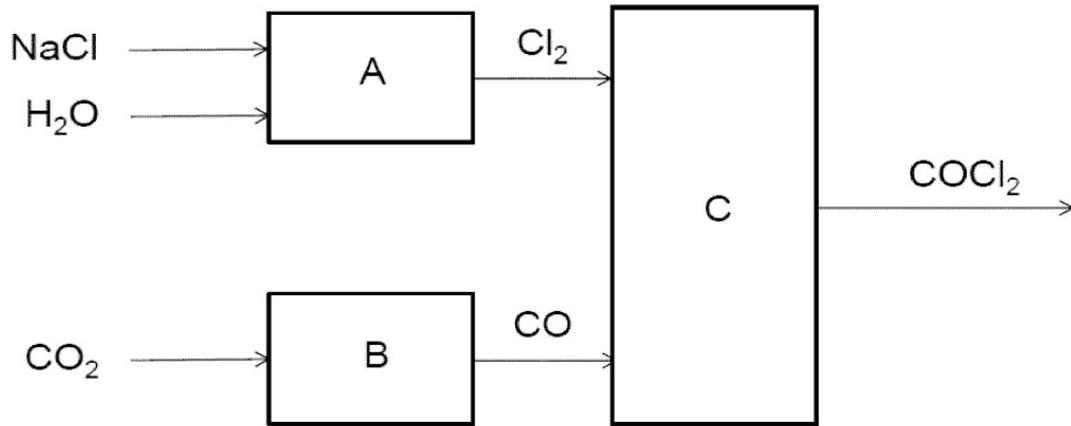


Fig. 1

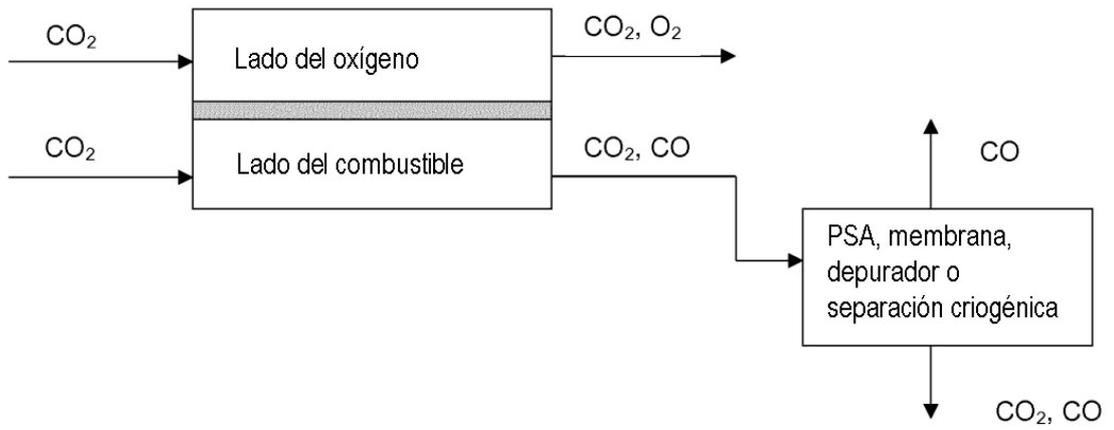


Fig. 2