

Opracowanie technologii otrzymywania toluenodiizocyanianu w procesie fosgenowania toluenodiaminy w fazie gazowej

Stefan Szarlik^{1), *)}, Jerzy Bałdyga²⁾, Eugeniusz Molga²⁾, Magdalena Jasińska²⁾,
Magdalena Lewandowska¹⁾, Michał Dyczewski¹⁾, Piotr Lewandowski¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.719](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.719)

Streszczenie: Przedstawiono działania prowadzone wspólnie przez Instytut Chemii Przemysłowej (IChP), Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej oraz Zakłady Chemiczne ZACHEM S.A. w Bydgoszczy mające na celu opracowanie nowej technologii produkcji toluenodiizocyanianu (TDI) metodą fosgenowania toluenodiaminy (TDA) w fazie gazowej. Na podstawie studiów literaturowych (głównie patentów), wykonanych badań laboratoryjnych (odparowanie TDA do strumienia azotu) oraz obliczeń projektowych opracowano założenia do projektu badawczej instalacji pilotowej. Badania przeprowadzone na instalacji pilotowej zakończyły się powodzeniem i opracowaniem projektu procesowego instalacji przemysłowej o zdolności 30 000 t TDI/rok.

Słowa kluczowe: toluenodiamina, toluenodiizocyanian, fosgen, fosgenowanie TDA w fazie gazowej.

Development of technology for preparation of toluene diisocyanate in the process of gas-phase phosgenation of toluenediamine

Abstract: The activities undertaken in cooperation by Industrial Chemistry Research Institute (ICRI) and Faculty of Chemical and Process Engineering of the Warsaw University of Technology and Chemical Plant ZACHEM S.A. in Bydgoszcz in order to develop a new technology for production of toluene diisocyanate (TDI) were presented. On the basis of literature studies (mainly patents), performed laboratory tests of toluenediamine (TDA) evaporation under a stream of nitrogen and design calculations the guidelines for the project of research pilot plant were proposed. Pilot plant tests were successful and resulted in the development of process design of an industrial plant with a capacity of 30 000 tons TDI/year.

Keywords: toluenediamine, toluene diisocyanate, phosgene, gas-phase TDA phosgenation.

Tematyka wielu prac badawczych prowadzonych w Instytucie Chemii Przemysłowej (IChP) dotyczy produkcji monomerów do wytwarzania polimerów.

Sztandarowym przykładem jest technologia CYCLOPOL – produkcji ϵ -kaprolaktamu. W ostatnich latach podjęto też wyzwanie mające na celu opracowanie oryginalnej polskiej technologii syntezy toluenodiizocyanianu (TDI) w prowadzonym w fazie gazowej procesie fosgenowania toluenodiaminy (TDA).

TDI jest podstawowym substratem do produkcji poliuretanów stosowanych powszechnie m.in. jako pianki do izolacji cieplnej lub wykładziny tapicerskie w przemyśle meblowym i samochodowym.

Klasyczna technologia fosgenowania toluenodiaminy jest realizowana w roztworze ciekłego rozpuszczalnika, którym na ogół jest dichlorobenzen (DCB). Taką właśnie technologię stosowano w ZACHEM S.A. w Bydgoszczy. W 2008 roku rozbudowano istniejącą już instalację o wydajności 60 000 t/r. do wydajności 75 000 t/r.

Proces rozpuszczalnikowy miał jednak sporo wad. Najważniejsze z nich to:

- duża energochłonność wynikająca z konieczności odparowania rozpuszczalnika,
- wymóg stosowania dużego nadmiaru fosgenu,
- długi czas reakcji (ok. 1 h).

W latach dziewięćdziesiątych XX w. ukazały się informacje o opracowaniu przez firmę Bayer nowej metody fosgenowania TDA do TDI w fazie gazowej, a także patenty dotyczące tej metody. Czas reakcji wg nowej metody był znacznie krótszy (kilka sekund). Proces też nie wymagał tak dużego nadmiaru fosgenu i ilości stosowanego rozpuszczalnika.

¹⁾ Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

²⁾ Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, ul. Waryńskiego 1, 00-645 Warszawa.

*) Autor do korespondencji; e-mail: stefan.szarlik@ichp.pl

W pracy [2] oszacowano, że fosgenowanie TDA w fazie gazowej w porównaniu z fosgenowaniem metodą rozpuszczalnikową umożliwia:

- 80-proc. zmniejszenie zużycia rozpuszczalników w procesie,
- 40-proc. zmniejszenie zużycia energii,
- 60-proc. zmniejszenie nadmiarowej ilości fosgenu,
- 20-proc. zmniejszenie kosztów inwestycyjnych związanych z budową instalacji.

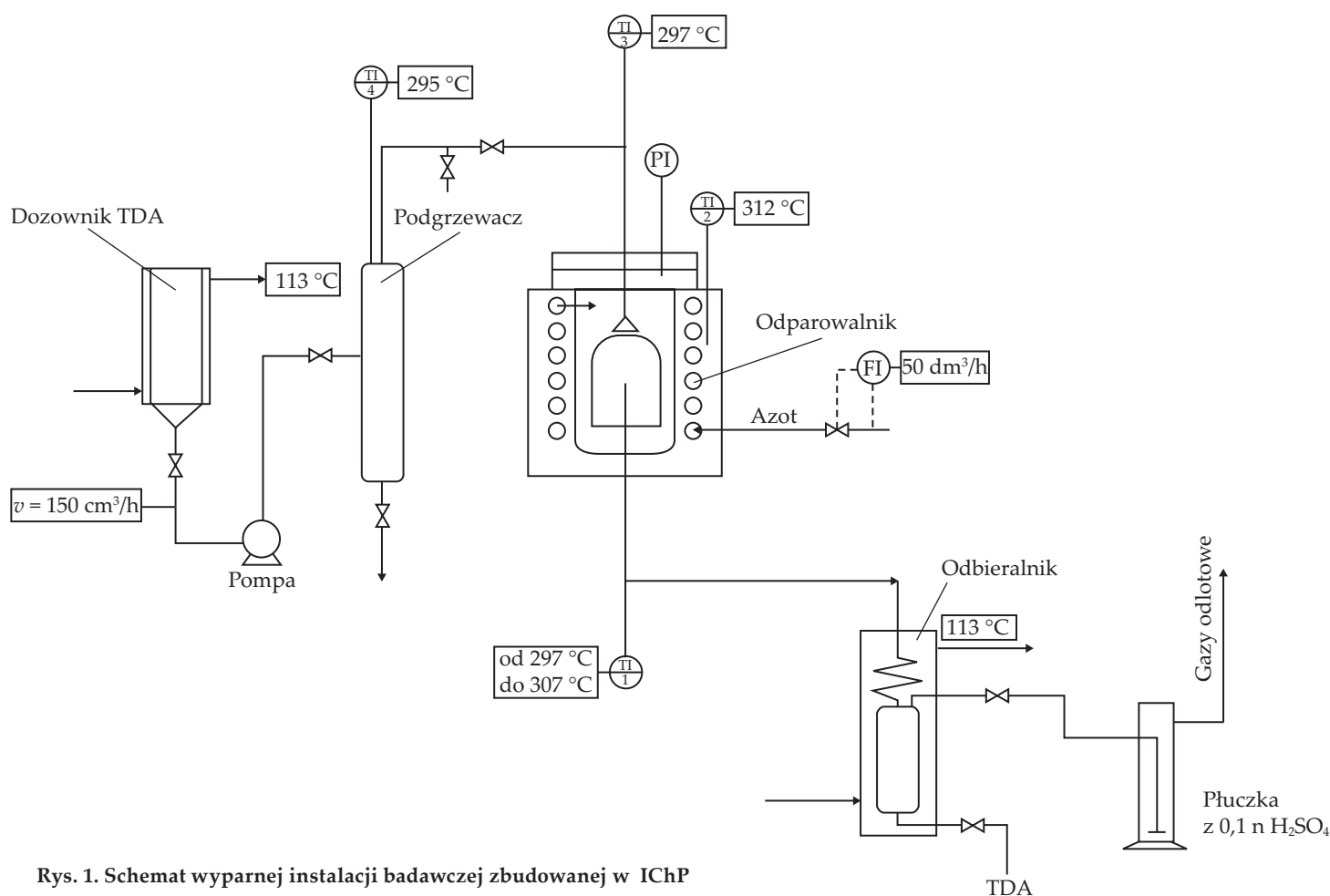
W roku 2008 firma Bayer opracowała i po przetestowaniu w swojej instalacji pilotowej w Darmstadt procesu fosgenowania TDA w fazie gazowej rozpoczęła budowę wytwórni TDA z zastosowaniem nowej metody. Inwestycja została zlokalizowana w Chinach.

W tym samym czasie Spółka ZACHEM S.A. w Bydgoszczy podjęła działania, które miały na celu opracowanie polskiej, oryginalnej technologii fosgenowania TDA w fazie gazowej. W tym celu Spółka zwróciła się do Zakładu Technologii Organicznej IChP o opracowanie analizy procesu fosgenowania toluenodiaminy. Powołano zespół badawczy składający się z pracowników Instytutu i pracowników Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej oraz utworzono Zespół Zadaniowy pod przewodnictwem dr. inż. Lecha Ruczyńskiego w ZACHEM S.A. w Bydgoszczy. Kolejnym etapem było utworzenie konsorcjum badawczego, w skład które-

go, oprócz wymienionych wyżej instytucji naukowych i ZACHEM S.A., weszły: Spółka MEG z Warszawy, odpowiedzialna za dobór materiałów konstrukcyjnych do budowy instalacji, oraz Spółka REGULA z Bydgoszczy, odpowiedzialna za problemy związane z pomiarami i automatyką.

BADANIA LITERATUROWE

Ze względu na fakt, że informacje dostępne w czasopiśmie naukowych dotyczące fosgenowania amin w fazie gazowej były nieliczne [2–4] badania literaturowe prowadzono głównie na podstawie opisów patentowych [5–24], w których przedstawiono rozwiązania dotyczące prowadzenia reakcji fosgenowania diamin w fazie gazowej. Polegały one przede wszystkim na odparowaniu aminy (w przypadku niektórych rozwiązań w obecności gazu obojętnego lub par obojętnego rozpuszczalnika) oraz ogrzaniu par do temp. 300–400 °C. Oddzielnie odparowywano fosgen, także z możliwością stosowania strumienia gazu obojętnego lub par obojętnego rozpuszczalnika i podgrzewano do temp. 300–400 °C. Oba strumienie: aminy i fosgenu intensywnie mieszano, a następnie kierowano do komory reakcyjnej, utrzymywanej w temp. 300–400 °C. Proces prowadzono w obecności nadmiaru fosgenu.



Rys. 1. Schemat wyparnej instalacji badawczej zbudowanej w IChP
Fig. 1. Evaporation set-up built in ICRI

Opisywane w patentach sposoby otrzymywania izocyjanianów metodą fosgenowania odpowiednich amin w fazie gazowej dotyczą w większości izocyjanianów alifatycznych i cykloalifatycznych. Proces fosgenowania amin aromatycznych jest trudniejszy [18] z uwagi na większe zagrożenia powstawania ciał stałych w urządzeniach mieszających i w strefie reakcji. Aminy aromatyczne cechują się też mniejszą reaktywnością w stosunku do fosgenu.

Opisy patentowe ograniczały się z reguły do wskazań ogólnych [5] i nie zawierały np. szczegółów dotyczących etapu odparowania amin aromatycznych. Stwierdzano jedynie, że układ odparowania aminy powinien charakteryzować się małym zatrzymaniem i że może być zrealizowany w wyparce cienkowarstwowej o wysokim stopniu cyrkulacji, najlepiej z udziałem gazu obojętnego lub par obojętnego rozpuszczalnika.

W węźle reakcji największą wydajność procesu uzyskiwano dzięki zapewnieniu intensywnego wymieszania reagentów (stosowano dysze mieszające) w rozdzielonych etapach mieszania i reakcji. Wskazywano, że etap reakcji korzystnie jest prowadzić w przepływie burzliwym (liczba Reynoldsa $Re > 4000$) [19], bez mieszania wstecznego. Przepływ w reaktorze powinien być zbliżony do tłokowego. Stwierdzono również, że korzystny jest krótki czas prowadzenia procesu (rzędu kilku sekund).

ZAŁOŻENIA DO PROJEKTU INSTALACJI PILOTOWEJ

Zespół Zadaniowy zaproponował lokalizację instalacji pilotowej obok pracującej instalacji produkcji TDI w ZACHEM S.A. Podejmując decyzję wzięto pod uwagę przede wszystkim możliwości zasilania instalacji badawczej w surowce (tzn. aminę TDA i fosgen), a także możliwość skierowania gazów odlotowych, zawierających nadmiarowy fosgen i powstający chlorowódor, do systemu obróbki takich gazów w instalacji przemysłowej.

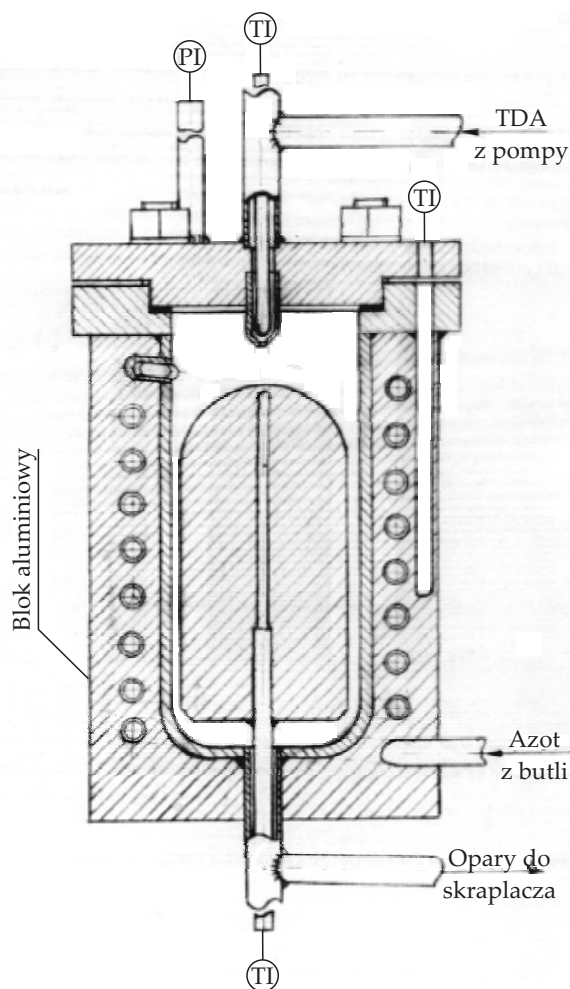
Wielkość instalacji badawczej określono przyjmując wielkość strumienia zasilającego toluenodiaminy na 50 kg/h. Jest to wielkość stosunkowo duża jak na instalacje badawcze, w których na ogół prowadzi się badania w skali 1 kg/h. Uznano, że wyniki osiągnięte w większej skali będzie można, z dużo mniejszym ryzykiem, przenieść na skalę przemysłową.

Najważniejsze problemy, których rozwiązanie należało podać w założeniach do projektu procesowego instalacji badawczej to:

- zaprojektowanie oryginalnego i skutecznego sposobu odparowania TDA;
- zaprojektowanie reaktora, a szczególnie strefy reakcyjnej i sposobu dostarczania substratów.

Odparowywanie TDA

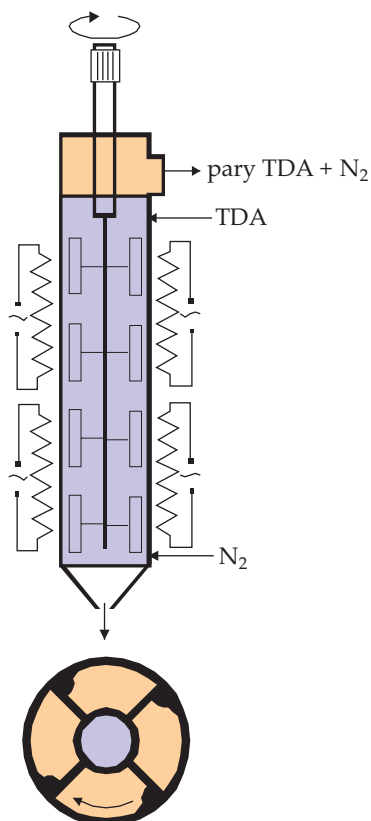
Próby odparowania TDA wykonano w wybudowanej w IChP aparaturze, którą przedstawia rys. 1. Budowę samej wyparki pokazano na rys. 2.



Rys. 2. Wyparka laboratoryjna
Fig. 2. Laboratory evaporator

Do doświadczeń stosowano TDA otrzymaną z ZACHEM S.A. i używaną w dotychczasowej technologii (bez dodatkowego oczyszczania). TDA dozowano z szybkością 150 cm³/h. Dozownik i odbieralnik termostatowano przepływającym olejem silikonowym o temp. 113 °C. Stopiona TDA spływała od góry przez dyszę o średnicy 1 mm na widoczny na rysunku element wyparki o średnicy 5 cm i wysokości 9 cm. Element ten umieszczono w bloku aluminiowym o temp. 312 °C. Temperatura mierzona wewnątrz wyparki wynosiła na górze 297 °C i ku dołowi wzrastała do 307 °C, co świadczyło o całkowitym odparowaniu, które następowało już w górnej części. Po przepuszczeniu strumienia azotu nasyconego TDA w ilości 50 dm³/h (w warunkach normalnych) przez 150 cm³ 0,1 n roztworu H₂SO₄, w płuczce następowało tylko nieznaczne zmniejszenie stężenia kwasu dowodzące tego, że nastąpił niewielki rozkład aminy. Po ok. 3 h instalację odparowywania TDA zatrzymano, a po wystudzeniu i rozkręceniu stwierdzono, że wyparka nie zawierała żadnych osadów. Zmiana stężenia H₂SO₄ w płuczce dowodziła, że stopień rozkładu aminy nie przekroczył 5 %.

Obliczenia inżynierskie wymiany ciepła w wyparce, uwzględniające właściwości fizykochemiczne TDA i azotu potwierdziły wyniki otrzymane w trakcie ekspery-



Rys. 3. Cienkowarstwowa wyparka firmy Buss-Canzler
Fig. 3. Buss-Canzler film evaporator

mentów. Na tej podstawie zaproponowano, aby w instalacji pilotowej w ZACHEM S.A. zastosować ogrzewaną elektrycznie wyparkę cienkowarstwową z rotorem firmy Buss-Canzler (Niemcy, rys. 3) rezygnując jednocześnie ze stosowania cyrkulacji, gdyż, jak obliczono i co potwierdzono w badaniach, film wpływającej cieczy ulega całkowitemu odparowaniu już przy jednokrotnym przepływie.

Stosowanie niedestylowanej aminy zawierającej smoły spowodowało konieczność modyfikacji konstrukcji wyparki, aby umożliwić odbieranie smoły w jej dolnej części, co zostało zastrzeżone w patencie [25].

Projekt reaktora fosgenowania TDA

W projekcie reaktora fosgenowania pracującego w instalacji pilotowej przyjęto następujące założenia:

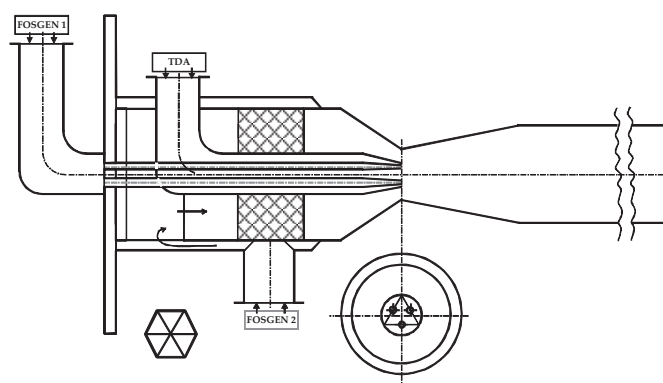
- dozowanie par TDA do reaktora powinno się odbywać z szybkością 50 kg/h, w strumieniu azotu o temp. 300 °C;
- stosunek molowy azotu do TDA powinien wynosić 2:1;
- fosgen dozowany w temp. 300 °C powinien być w nadmiarze w stosunku do stechiometrii i stosunek molowy COCl_2/TDA w strumieniu powinien wynosić 3:1.

Schemat A przedstawia reakcje zachodzące w reaktorze. Na ich podstawie opracowano program obliczeń kinetycznych.

Do obliczeń wykorzystano zależności kinetyczne znane z literatury [1]. Przyjęto, że stałe szybkości reakcji kolej-

nych podstawień tym samym podstawnikiem są identyczne ($k_1 = k_2 = k_8, k_7 = k_5 = k_9, k_4 = k_6 = k_{10}$, gdzie indeksy dolne są zgodne z numerami reakcji na schemacie A), co pozwoliło na uproszczenie procedury doboru stałych kinetycznych na podstawie wyników eksperymentalnych.

Dalsze uproszczenie uzyskano dzięki analizie procesu, polegającej na porównaniu stałych czasowych mieszania i reakcji. Analiza ta wykazała też, że można przyjąć, że reakcje r_1, r_2 i r_8 (schemat A) są kontrolowane przez mieszanie. Podobna uwaga dotyczy reakcji r_{12} , tj. reakcji tworzenia chlorku amonu. Wykonano też symulację komputerową dotyczącą procesu prowadzonego w reaktorze przepływowym przedstawionym na rys. 4 (rysunek zamieszczony w opisie patentowym [27], w którym zastrzeżono konstrukcję reaktora).

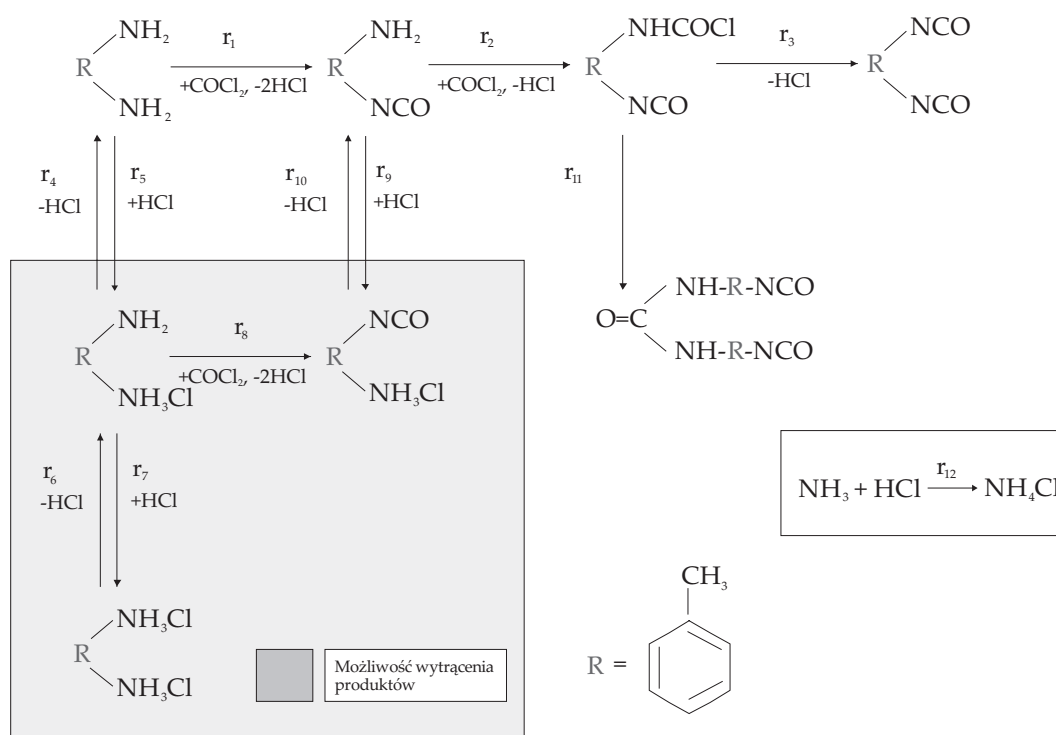


Rys. 4. Reaktor fosgenowania TDA w fazie gazowej (wg [27])
Fig. 4. Reactor of TDA phosgenation in gas phase (according to [27])

Reaktor fosgenowania do instalacji pilotowej został zaprojektowany w kształcie dyszy zbieżno-rozbieżnej o dużym kącie zbieżności i małym kącie rozbieżności (część rozbieżna połączona jest z częścią cylindryczną reaktora). Przykładowy wynik obliczeń CFD (z ang. *computational fluid dynamics*) dotyczący rozkładu stężeń TDA w reaktorze przedstawiono na rys. 5. Obliczenia wskazywały, że reakcja zachodzi całkowicie na odcinku ok. 50 cm od wylotu z dyszy. Te podstawowe założenia posłużyły do opracowania projektu instalacji pilotowej.

BADANIE PROCESU ODPAROWANIA TDA W STRUMIENIU AZOTU W INSTALACJI PILOTOWEJ

Ciekła amina zgromadzona w zbiorniku przed skierowaniem jej do wyparki przepływa przez podgrzewacz. W projekcie założono podgrzanie aminy do temp. 300 °C (w takich warunkach wykonano pierwszą próbę). Osiągnięcie takiej temperatury aminy wymagało podwyższenia temperatury grzałek w podgrzewaczu nawet do 360 °C. Po zatrzymaniu i rozbrojeniu instalacji dokonano przeglądu grzałek i stwierdzono obecność skrzystalizowanych smół na 2/3 długości grzałek. Stwierdzono też obecność smół w dolnej komorze wyparki, które po



Schemat A

ochłodzeniu krystalizowały dając lite ciało stałe. Wykonano analizę termogravimetryczną aminy stosowanej w procesie i aminy czystej. Wynik analizy, przedstawiony na rys. 6, wskazuje, że w temp. ok. 240 °C zachodzi częściowa destrukcja aminy stosowanej w syntezie.

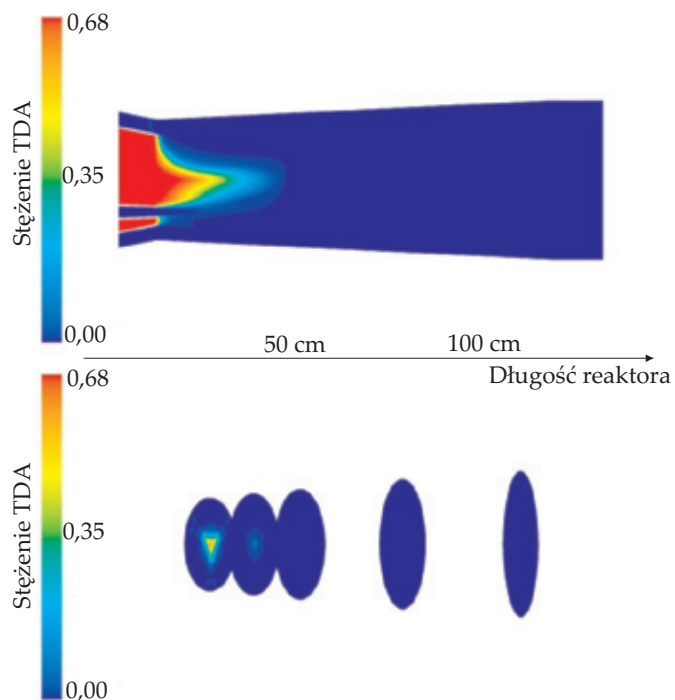
Problem destrukcji aminy wyeliminowano obniżając temperaturę TDA w podgrzewaczu do 200–240 °C, a dalsze dogrzewanie aminy do 300 °C prowadzono w wyparce. Kolejne realizowane próby potwierdziły zasadność takiej zmiany parametrów podgrzewacza. W komorze pod wyparką nie stwierdzono tego rodzaju smół jak miało to miejsce w próbie pierwszej. Krótki czas kontaktu aminy ze ściankami wyparki cienkowarstwowej, nawet w temp. 350 °C, nie powodował już rozkładu TDA.

BADANIA REAKCJI FOSGENOWANIA TDA W FAZIE GAZOWEJ

Osiągnięcie wysokiej wydajności i selektywności reakcji fosgenowania TDA w fazie gazowej wymaga bardzo dokładnego wymieszania fosgeny z parami TDA.

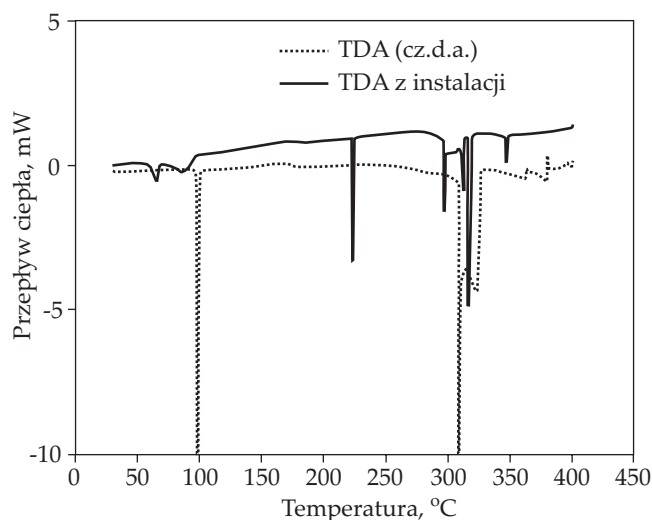
Próby polepszenia mieszania przez zwiększenie szybkości przepływu powodowały zwiększenie burzliwości w strumieniu reagentów, co następowało w przypadku, gdy liczba Reynoldsa przekraczała 4000. Szybsze mieszanie skutkowało również wzrostem intensywności mieszania wstecznego w wyniku pojawienia się cyrkulacji wewnątrz reaktora. Jest to zjawisko niekorzystne, gdyż powoduje zawrócenie części nieprzereagowanej aminy i umożliwia przebieg reakcji między aminą a powstałym już izocyjanianem. Prowadzi to do niekorzystnej reakcji ubocznej – syntezy pochodnych mocznikowych i poli-mocznikowych, przedstawionej na Schemacie B.

Utworzone pochodne polimocznikowe (mocznikowe) mogą reagować dalej z fosgenem, TDA i TDI z wytworzeniem związków wielkocząsteczkowych (tzw. smół). Niedobór fosgeny może natomiast skutkować reakcją



Rys. 5. Rozkład stężeń TDA w reaktorze otrzymany w wyniku obliczeń projektowych

Fig. 5. Distribution of TDA concentration in the reactor obtained from design calculations



Rys. 6. Analiza termogravimetryczna aminy TDA
Fig. 6. Thermogravimetric analysis of TDA

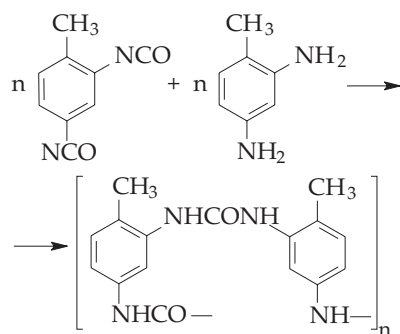
TDA z chlorkiem karbamoilu, dając również pochodne mocznikowe (Schemat C).

Pierwsze próby syntezy TDI w instalacji pilotowej, w zaprojektowanym reaktorze wykazały, że powstawały w nim osady (rys. 7), wytworzone wprawdzie w niewielkich ilościach (poniżej 0,5 % mas. w przeliczeniu na otrzymaną ilość TDI), ale powodujące blokowanie przepływu reagentów, a w konsekwencji konieczność zatrzymywania instalacji.

Zainstalowanie demistera na trasie od wyparki TDA do reaktora dowiodło, że przyczyną powstawania osadów były krople lub mikrokrople cieczy, na których zachodziła reakcja fosgenowania z wytworzeniem TDI. W reakcji następnego produktu reagował z pozostałą wewnątrz kroplą ciekłą TDA i HCl, w wyniku czego tworzyły się osady polimoczników, zawierające również związany chemicznie chlorowódor. Separacja kropli TDA ze strumienia dozowanej aminy w urządzeniach mechanicznych typu demister oraz znaczne przegrzanie tego strumienia, nawet o 50 °C powyżej temperatury rosy eliminowało opisane powyżej zjawisko.

Eliminacja powstawania osadów w reaktorze

Kolejnym problemem było powstawanie osadów (pochodnych mocznikowych lub polimocznikowych)



Schemat B



Rys. 7. Osady wydobyte z reaktora fosgenowania
Fig. 7. Deposits in phosgenation reactor

w wyniku przebiegu ubocznych reakcji, również w dalszej części reaktora, wynikające np. z niedoboru fosgenu. Osady te osadzały się na ściankach reaktora i z upływem czasu tworzyły narośla uniemożliwiające przepływ reagentów. Stwierdzono, że powstawaniu ww. osadów można zapobiec poprzez specjalne dozowanie substratów do reaktora.

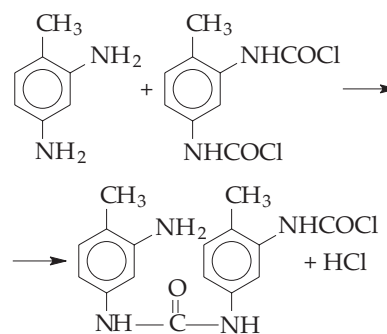
Badania na instalacji pilotowej objęły 54 próby syntez ze zmiennymi parametrami przepływu reagentów oraz modyfikowanymi rozwiązaniami dotyczącymi dozowania substratów (zmiana dysz i geometrii reaktora). Zmiany te zestawiono w tabeli 1 oraz przynależnych do niej rysunkach.

Stwierdzono, że przekroczenie w reaktorze kryterium burzliwości limitowanego wartością liczby Reynoldsa powyżej 4000 nie jest wystarczające, bowiem o przebiegu procesu decydowały lokalne charakterystyki przepływu. Warunkiem koniecznym było spełnienie w poszczególnych punktach stref mieszania i reakcji reaktora kryterium (1):

$$Re_\lambda = u' \lambda_g / \nu > 200 \quad (1)$$

gdzie: λ_g – mikroskala Taylora [m], u' – średniokwadratowa fluktuacja prędkości [m/s], ν – lepkość kinematyczna [m^2/s].

Stosunki geometryczne średnic dysz do dozowania



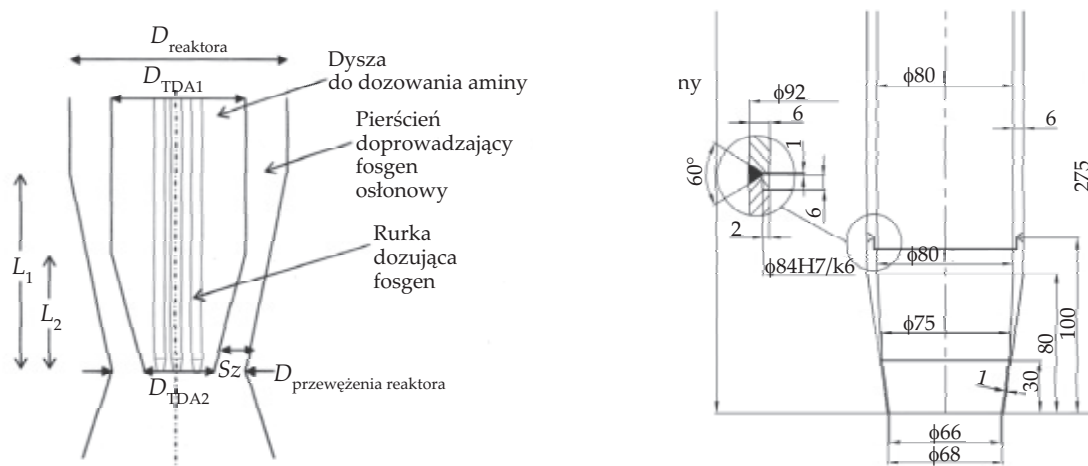
Schemat C

T a b e l a 1. Wymiary reaktora fosgenowania
T a b l e 1. Dimensions of phosgenation reactor

Numer próby	Wymiary reaktora ^{a)}								
	D_{TDA1} mm	D_{TDA2} mm	$D_{reaktora}$ mm	$D_{przewężenia reaktora}$ mm	$D_{rurki fosgenowej}$ mm	Liczba rurek COCl ₂	L_1 mm	L_2 mm	Sz mm
1–10	80	56	130	76	6	3	176	176	9
11–16	80	56	130	76	12	3	176	176	9
17–19	80	66	130	76	12	3	30	176	4
20–22	80	48	130	76	6	3	176	176	12
23	80	48	130	76	12	3	176	176	12
24; 25 ^{b)}	80	66	130	76	9	7	30/80	157	4
26; 27			50	–		3	–	–	1,5
28–32 ^{b)}	80	66	130	76	9	7	30/80	157	4
33–54 ^{b)}	80	66	130	76	16/12	3	30/80	157	4

^{a)} Symbole określające wymiary reaktora wyjaśniono na poniższych rysunkach:

^{a)} Symbols for the reactor dimensions are explained on the figures below:



^{b)} Geometria dyszy do dozowania aminy do reaktora stosowanej w próbach 24, 25 i 28–54.

^{b)} This kind of geometry of the amine nozzle in the reactor was used in experiments 24, 25 i 28–54.

fosgenu w stosunku do średnicy rury dostarczającej aminę oraz średnicy rury dostarczającej aminę w stosunku do średnicy reaktora i w relacji do szybkości przepływu odpowiednich strumieni fosgenu i roztworu aminy zostały tak dobrane, aby w każdym przypadku liczba Craya-Curteta (C_t) [31] była większa od 0,75 (najlepiej większa od 2):

$$C_t = \frac{u_m}{\left[(u_1^2 - u_2^2) a^2 + 0,5 (u_2^2 - u_m^2) \right]^{1/2}} \quad (2)$$

$$u_m = (u_1 - u_2) a^2 + u_2 \quad (3)$$

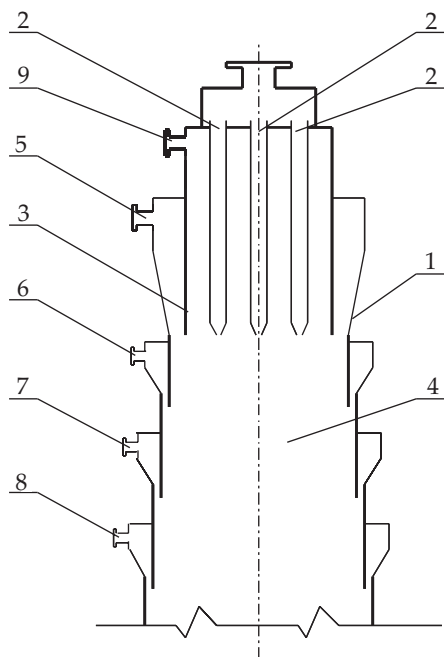
gdzie: a – stosunek średnic rury centralnej do rury zewnętrznej reaktora, u_1 , u_2 – średnie szybkości gazów, odpowiednio, w rurze centralnej i w rurze zewnętrznej [m/s].

Wartości C_t spełniające powyższe kryterium zapewniają warunki uniemożliwiające powstawanie pętli cyrkulacyjnych i zapobiegają mieszanemu wstępnemu.

Drugi czynnik zapewniający przepływ tłokowy i brak

mieszania wstępnego to prowadzenie reakcji w rozszerzającej się części reaktora. Powoduje ono wypłaszczenie się profilu prędkości i zwiększenie ciśnienia, co wpływa na przyspieszenie pożądanych reakcji. Dodatkowo, wpływ na profil prędkości wywiera szybciej płynący fosgen osłonowy, który zapobiega hamowaniu mieszaniny reakcyjnej przy ściągach.

Opisany powyżej sposób dozowania substratów do strefy reakcyjnej minimalizuje, ale nie eliminuje całkowicie powstawania osadów w reaktorze. Dlatego w rozwiązaniu zaproponowanym do realizacji w skali przemysłowej zastosowano podawanie fosgenu nie tylko bezpośrednio do miejsca dozowania TDA, przez zbieżne dysze fosgenowe i jako fosgen osłonowy, ale również do dalszych obszarów reakcji. Schemat reaktora z zaproponowanym sposobem dozowania fosgenu przedstawiono na rys. 8. Rozwiązanie to polega na wykorzystaniu więcej niż jednego strumienia fosgenu, doprowadzanych oddzielnie i charakteryzujących się odmiennymi właściwościami w odniesieniu do fosgenu podawanego przez dysze zbieżne. Fosgen osłonowy pełni tu, podobnie jak

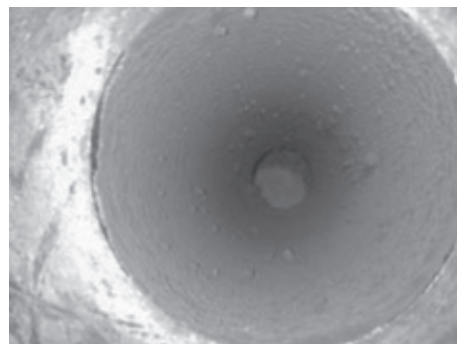


Rys. 8. Reaktor do fosgenowania aminy w fazie gazowej: 1 – rura zewnętrzna reaktora, 2 – dysza do dozowania fosgenu, 3 – centralna rura do dostarczania aminy, 4 – rozszerzająca się część reaktora, 5 – doprowadzenie fosgenu osłonowego do głównej przestrzeni reakcyjnej, 6–8 – doprowadzenie fosgenu osłonowego, 9 – doprowadzenie par aminy i gazu obojętnego

Fig. 8. Reactor for phosgenation of amine in gas phase: 1 – outer tube of reactor, 2 – nozzle for dispensing phosgene, 3 – central tube for amine delivery, 4 – widening part of reactor, 5 – inlet of protecting phosgene to main reaction space, 6–8 – inlet of protecting phosgene, 9 – inlet of amine vapor and inert gas

w patencie [11], zarówno rolę osłony chemicznej, jak i funkcję osłony mechanicznej. Fosgen osłonowy jest podawany na zewnętrzną ściankę reaktora pod dużo większym ciśnieniem (o ok. 2000 Pa) i ze związaną z tym dużą szybkością (przynajmniej 3-krotnie większą od szybkości aminy). Płynący gaz wytwarza duże gradienty szybkości przepływu $\partial u_x / \partial r$ (x – kierunek osiowy, r – kierunek promieniowy), wysokie naprężenia na ściance $\tau_w = \mu \partial u_x / \partial r$ (μ – lepkość dynamiczna) oraz siły działające na zbliżające się do ścianki cząstki $f \approx \tau_w \cdot A$ (A – pole przekroju cząstki). Siły te są nieco większe w wypadku większych cząstek, gdyż w pewnej odległości od ścianki reaktora pojawiają się naprężenia burzliwe, które można wyrazić poprzez lepkość burzliwą $\tau_w = (\mu + \mu_t) \partial u_x / \partial r$ (μ_t – lepkość burzliwa). Minimalna wartość naprężenia na ściance to 3 Pa.

Duża szybkość przepływu fosgenu osłonowego przez szczelinę pierścieniową, na skutek powstających wówczas naprężeń ścinających, uniemożliwiała odkładanie się nalotów i osadów na ściankach reaktora. Niewielka ilość osadu (poniżej 0,05 % mas.) przeniesiona do wykroplonego produktu nie była już problemem, gdyż nie osadzała się na ściankach reaktora. Zastosowanie dozowania fosgenu osłonowego przez szczeliny pierścieniowe, usytuowane poniżej wylotu par roztworu aminy, powodowało, że reakcja biegła w strefie reaktora, gdzie



Rys. 9. Wnętrze reaktora bez osadu

Fig. 9. Interior of the reactor without deposit

jego średnica zwiększała się. Takie rozwiązanie reaktora zostało zastrzeżone w zgłoszeniu patentowym [30].

Próba techniczna w instalacji pilotowej, w której zastosowano przegrzanie par dozowanej aminy o 50 °C powyżej temperatury rosy, a także demister i przepływ fosgenu osłonowego wynoszący 30 % sumarycznego fosgenu dozowanego do reaktora, w którym osiągnięto $Re_\lambda > 200$, gdy $C_i > 2$, wykazała, że taki sposób prowadzenia procesu zapobiega tworzeniu się w reaktorze osadu utrudniającego przepływ. Wnętrze reaktora po tej próbie przedstawiono na rys. 9.

PODSUMOWANIE

Na podstawie analizy literatury i badań własnych opracowano założenia do projektu instalacji pilotowej fosgenowania TDA. Określono parametry przebiegu reakcji fosgenowania TDA w fazie gazowej oraz zweryfikowano konstrukcję aparatów stosowanych w tej technologii. W wyniku przeprowadzonych badań dokonano 5 wynalazków [25–30], które zostały zgłoszone do Urzędu Patentowego RP. Uzyskano już 3 patenty [26, 28, 29]. Wszystkie 5 patentów zostało również zgłoszonych do Europejskiego Urzędu Patentowego. Patent dotyczący odparowania aminy uzyskał status Patentu Europejskiego [26], a zgłoszenie patentowe [30] zostało zgłoszone do World Industrial Property Organization.

Niestety, w wyniku sprzedaży przez CIECH, ówczesnego właściciela Zakładów ZACHEM S.A., prawa do rynków TDI niemieckiej firmie BASF, produkcja TDI w Bydgoszczy została zatrzymana. Dokonano też cesji praw na rzecz BASF do opracowanej technologii gazowego fosgenowania TDA.

W konsekwencji, mimo opracowania Projektu Procesowego (dla skali produkcyjnej 30 000 t/r.) wykonanego przez ORLEN-Projekt, aktualnie technologia ta nie jest przewidywana do wdrożenia w Polsce, a jej dalsze losy zależą od decyzji BASF.

PODZIĘKOWANIA

Autorzy składają podziękowania pozostałym członkom Zespołu Zadaniowego realizującego projekt. Szczególne wy-

razy podziękowania kierujemy do dr. inż. Lecha Ruczyńskiego i technologów z ZACHEM S.A.: inż. Jacka Stuczyńskiego, mgr. inż. Arkadiusza Sławatyckiego, mgr. inż. Wojciecha Chrupały i mgr. inż. Jerzego Lachmajera. Dziękujemy też pozostałym uczestnikom Konsorcjum z Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej: dr. hab. inż. Markowi Henczce, prof. PW, dr. inż. Piotrowi Machniewskiemu i dr. inż. Leszkowi Rudniakowi oraz pracownikom Instytutu Chemii Przemysłowej: mgr. inż. Teresie Sadoskiej, inż. Stanisławowi Piechocie, mgr. inż. Włodzimierzowi Wójcikowi i mgr. inż. Pawłowi Łysikowi.

LITERATURA

- [1] www.processengineering.ca.uk/article/1299909/urethane-chemicals-process-enters-a-new-phase (data dostępu 19.08.2008).
- [2] Nowakowski J.W.: „Syntezy wybranych diizocyjanianów organicznych”, Toruń 2000.
- [3] “Polyurethane Handbook” (red. Oertel G.), 1985.
- [4] Matras D., Villermanxa J.: *Chemical Engineering Science* **1973**, 28, 129.
- [5] *Pat. US* 20 080 146 834 (2007).
- [6] *Pat. US* 20 070 043 233 (2007).
- [7] *Pat. W. Bryt.* 1 165 831 (1992).
- [8] *Pat. Eur.* 0 676 392 (2001).
- [9] *Pat. Eur.* 0 289 840 (1990).
- [10] *Pat. Eur.* 0 570 799 (1996).
- [11] *Pat. Eur.* 1 319 655 (2007).
- [12] *Pat. Eur.* 1 526 129 (2010).
- [13] *Pat. US* 6 974 880 A (2005).
- [14] *Pat. Eur.* 1 555 258 (2008).
- [15] *Pat. US* 6 225 497 (2001).
- [16] *Pat. Eur.* 0 928 785 (2002).
- [17] *Pat. US* 7 084 297 (2006).
- [18] *Pat. US* 200 502 729 (2005).
- [19] *Pat. Pol.* 177 910 (2000).
- [20] *Pat. Pol.* 181 030 (2001).
- [21] *Pat. US* 2 480 089 (1999).
- [22] *Pat. Eur.* 1 362 847 (2006).
- [23] *Pat. Eur.* 749 958 (1999).
- [24] *Pat. Eur.* 1 403 248 (2004).
- [25] Bałdyga J., Bourne J.R.: “Turbulent Mixing and Chemical Reactions”, Wiley, Chichester 1999.
- [26] *Pat. Pol.* 214 497 (2013) / *Pat. Eur.* 2 463 272 (2016).
- [27] *Zgł. Pat. Pol.* 393 216 (2010).
- [28] *Zgł. Pat. Pol.* 214 498 (2013).
- [29] *Zgł. Pat. Pol.* 214 499 (2013).
- [30] *Zgł. Pat. Pol.* 402 054 (2012).
- [31] Craya A., Curtet R.: *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **1955**, 611, 622.