

AFINA CHEMISTRY BASIC DESIGN S.R.L.

afinachem.design@gmail.com

MASTER

Discipline: PROCESS: phosgene, diphosgene, triphosgene, isocyanate, MDI, TDI, purification of phosgene, carbonyl chloride

Name: Alexander.gadetskiy@inbox.lv

Sign.

Date: 25.08.2023. Обновлено 10.04.2025

ООО «ЭНКИ-АФИНА»

Специальная химия.

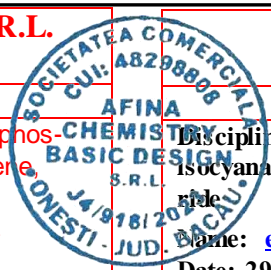
MASTER

Discipline: PROCESS: phosgene, diphosgene, triphosgene, isocyanate, MDI, TDI, purification of phosgene, carbonyl chloride

Name: enkvafina@gmail.com

Sign.

Date: 29.01.2022. Обновлено 10.04.2025



Производство фосгена из монооксида углерода и хлора. Способы очистки. Получение фосгена из ди- и трифосгена, влияние на качество конечной продукции.



Dipl. engineer Alexander Gadetskiy, phone: +40 (748) 148 257; e-mail: alexander.gadetskiy@inbox.lv
Certificate of registration on engineering activities and technical consultations № F4/172/17.02.2014
Certificate of registration on engineering and technical consultancy activities № J4/918/09.06.2023.
<https://makston-engineering.ru/>

Содержание

1. Введение.....
2. Фосген «captive production», для изоцианатного проекта TDI или MDI.....
3. Фосген получаемый из трифосгена и дифосгена. Способы очистки.....
4. Безфосгеновые технологии ТДИ и МДИ

Приложения.

Приложение 1. Коммерческие изоцианаты.

Приложение 2. Физические свойства эквивалентов и заменителей фосгена.

Приложение 3. Перечень веществ используемых в промышленности в качестве сырья, полу-фабрикатов, продукции в сравнении по опасности с фосгеном.

Приложение 4. Алфавитный указатель опасных грузов допущенных к перевозке железнодорожным транспортом. ПРИЛОЖЕНИЕ № 2 к Правилам перевозок опасных грузов по железным дорогам.

Приложение 5 «Проект ФЦП. Разработка импортозамещающей технологии получения МДИ для ПАО "Сибур". Патент на процесс, Дашкин Р.Р. RU2750198 СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛЕНДИФЕНИЛДИИЗОЦИАНАТА»,

По итогам концептуальной проработки были выпущены базовые проекты на производство фосгена, непрерывный процесс без конденсации и периодический процесс с конденсацией, а также пример аудита и анализа технологических рисков на производстве фосген :

Базовый проект на производство фосгена 20.000 т/год. Непрерывный процесс <https://enky-afina.ru/bazovyi-proekt-n10>

Базовый проект на производство фосгена 3.000 т/год. Периодический процесс <https://enky-afina.ru/bazovyi-proekt-n29>

Содержание аудита и анализа технологических рисков (HAZOP). Техника безопасности при обращении с фосгеном, лучшие промышленные практики и медицинские подходы <https://enky-afina.ru/audity-hazop>

1. Введение.

Техническое задание предполагало составление, в доступном изложении, подробного экскурса по производству фосгена из монооксида углерода и хлора и способах его очистки, а также по получению фосгена из дифосгена и трифосгена и его влияние на качество получаемых изоцианатов..

1.1 Фосген – типичное высоко реактивное химическое вещество, которое используется в химической промышленности с первых дней. С другой стороны, фосген несет в себе эмоциональный багаж и является воплощением зла в результате его применения в качестве боевого агента во время Первой мировой войны.

1.2 Современные технологии используют фосген для получения изоцианатов, органических карбонатов, пирокарбонатов, карбаматов, диарилкетонов, хлорформиатов, хлорангидридов карбоновых кислот (ацидхлоридов) и карбодиимидов. Получение многих жизненно важных фармацевтических препаратов для трудноизлечимых и неизлечимых болезней невозможно без фосгена. Подробнее по ссылке <https://enky-afina.ru/konceptualnii-proekt-n1k>

1.2.1 Несмотря на простоту и дешевизну получения фосгена и технологичность процессов фосгенирования, количество рисков, как и с любым другим высокотоксичным веществом достаточно велико. Практически для всех процессах фосгенирования возможна теоретическая альтернатива, но теория не всегда подтверждается практикой.

1.3 Выпуск фосгена рассматривается, как «captive production» - «**пленный**», т.е. без конденсации и хранения или «on demand»-«**по требованию**», т.е. количество выпуска-

емого строго соответствует количеству потребляемого, что исключает хранение, кроме буферного объема на производство или для отгрузок на сторону.

1.4 Выпуск «captive production» – это движение вперед в отношении охраны труда и промышленной безопасности, а сохранение жизни и здоровья – это безусловные истины, но исключением конденсации фосгена потребовало дополнительной очистки или сырья или фосгена для сохранения качества конечной продукции при фосгенировании.

1.5 Достаточное количество стран не испытывает панического страха перед фосгеном, а использует разумные и жесткие меры безопасности, при этом допуская и конденсацию, и хранение, и транспортировку. Законодательство может запретить транспортировку фосгена, может запретить конденсацию фосгена в пределах реакторного блока, но исключить конденсацию в процессах фосгенирования невозможно.

1.6 Перевозка фосгена, как в газообразном состоянии, так и в жидком виде, запрещена любыми во многих странах, исключение составляют США, Россия, Индия, Китай и некоторые другие. Производство фосгена на Африканском и Австралийском континентах неизвестно, как и условия перевозки. Перевозка фосгена ж/д транспортом, **Приложение 4** или по ссылке <https://enky-afina.ru/16-alfavitnyj-ukazatel-opasnyh-gruzov-dopushchennyh-k-perevozke-zheleznodorozhnym-transportom>

Конечно, разрешая перевозки фосгена, абсурдно опираться на принципы «captive production», но тенденция сохраняется.

2. Фосген «captive production» в синергии с фосгенсодержащими абгазами от производства изоцианатов.

2.2 Газообразный хлор при чистоте 99.6 и 99.8% масс., подается в реактор синтеза фосгена без очистки. Требование для качества хлора, не ниже 99.88% об. является излишне жестким.

2.3 Содержание влаги должно быть минимизировано, и в монооксиде углерода, и в хлоре, т.к. ее наличие приводит к гидролизу фосгена. Присутствие метана и водорода приводит к образованию четыреххлористого углерода и хлористого водорода при температурах выше 70°C. А также появление горячих точек в реакторе определяет побочную реакцию $2CO + 2Cl_2 = CCl_4 + CO_2$

2.4 Характеристики монооксида углерода, **Таблица 1**, хлора, **Таблица 2**, фосгена с чистотой 99.5% масс., **Таблица 3**.

2.5 Схема производства с конденсаций фосгена позволяет достигать «полимерного» качества, при более мягких требованиях к сырью. Конденсация фосгена обеспечива-

ется холодом минус 20°C. Хранение при 5-8°C/1.5-2.0 бар гарантирует жидкое состояние. Все несконденсировавшиеся газы отправляются на секцию безопасности поглощения фосгена из абгазов.

2.5.1 При конденсации фосгена испарившиеся абгазы поступают на рассольный конденсатор и далее в скруббер орошаемый 10% раствором едкого натра. Унесенный фосген нейтрализуется, а CO₂ и N₂ через свечу выбрасываются в атмосферу, содержание фосгена на свече не превышает сотых долей %.

2.5.2 Схема с конденсаций фосгена позволяет использовать дымовые газы, некоторых производств, которые содержат до 30-40% масс., монооксида углерода. После его очистки и концентрации, н/м 98% масс. монооксид углерода направляется на синтез фосгена, что улучшает экономику процесса и снижает затраты на строительство.

2.6 Полученный фосген можно направлять в газовой фазе и без какой-либо очистки в реактор фосгенирования аминов, **Схема. 1**. На схеме не показано движение потока ПИЦ после реактора фосгенирования на очистку и удаление остатков фосгена и хлороводорода из ПИЦ при его очистке.

Пары фосгена и хлороводорода с верха реактора фосгенирования, а также после отпарки ПИЦ, направляются на адсорбер, орошаемый стандартными растворителями: ортодихлорбензол, моноклорбензол, изомерная смесь дихлорбензолов.

2.7 Используются схемы с конденсаций паров фосгена и хлороводорода с последующей подачей в колонну отгонки хлороводорода от фосгена. Фосген с куба колонны возвращается в процесс, как рецикл, а хлороводород на получение 33% соляной кислоты.

2.8 Детальное описание процессов фосгенирования при производстве ПИЦ и МДИ, очистка фосгена, использование моноклорбензола в качестве растворителя фосгена представлены в базовых проектах.

Базовый проект на производство МДИ, 80.000 т/год (МДИ мономерный, МДИ обогащенный изомерами (2,2+2,4) и 4,4, уретонимин изоцианатная композиция) <https://enkyafina.ru/bazovyj-proekt-n23>

Базовый проект на производство ПИЦ, 40.000 т/год (2,4 и 4,4-изомеров, не менее 55%, триизоцианатов, не более 25%, полиизоцианатов, не более 20%) <https://enkyafina.ru/bazovyj-proekt-n13>

Таблица 1.

CARBON MONOXIDE

CO Min. 98 % vol.

N2 Max. 1.4 % vol.

CH4 Max. 20 ppm vol.

O2 Max. 0.1 % vol.

H2 Max. 0.4 % vol.

Water Max. 50 ppm vol.

Remarks

- a) Nitrogen is an inert in the phosgene and MDI processes and leaves in the gaseous HCl.
- b) Hydrogen forms HCl in the phosgene reactors, which is detrimental to reaction yield.
- c) Methane probably reacts with chlorine to form HCl and carbon tetrachloride and other chlorinated methane.
- d) Water along with the chlorine and small amounts of HCl in the system results in accelerated corrosion.

e) Sum of H2 and equivalent H2 from CRi results in heat generation. Total equivalent H2 shall be less than 0.6 % vol.

Таблица 2.

CHLORINE (LIQUEFIED)

Chlorine Min. 99.6 % vol.

Moisture Max. 40 ppm wt.

Remarks

Moisture reacts with chlorine and phosgene to form HCl and results in corrosion.

PRESSURE&TEMPERATURE

The chlorine shall be delivered evaporated at battery limit with a pressure of 1200 kPa a min., sufficiently superheated to eliminate possible condensate formation.

Таблица 3.

PHOSGENE

Phosgene Min. 99.5% wt.

Carbon dioxide Max. 0.10% wt.

Iron Max. 0.05% wt.

Free Chlorine Max. 0.03% wt.

Acidity (as HCL) Max. 0.04% wt.

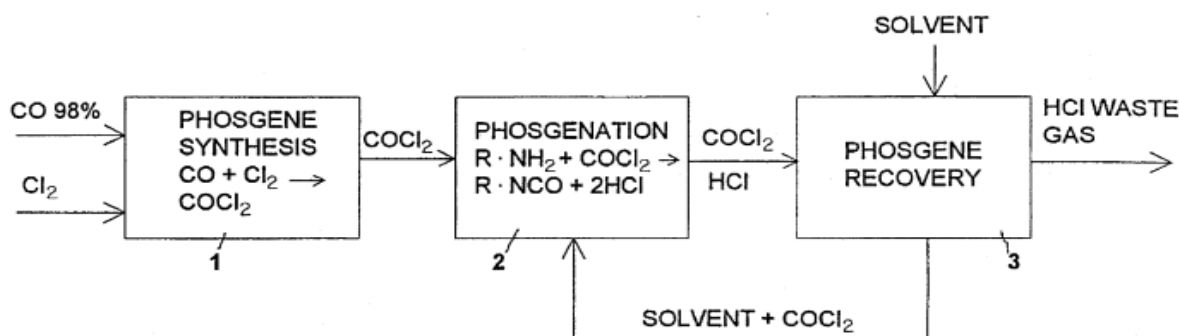
Residue on evaporation Max. 0.03% wt.

Sulfur (volatile, e.g. COS or SO2) Max. 0.0039% wt.

Non-volatile Max. 0.0005% wt.

Normally appears as a clear, pale yellow liquid.

Схема. 1.



2.9 Загрязняющие вещества присутствующие в монооксиде углерода азот, диоксид углерода, метан, в таких же концентрациях будут присутствовать и в получаемом фосгене. Присутствие метана недопустимо, так как в процессе синтеза фосгена он превращается в четыреххлористый углерод и соляную кислоту.

Качеству хлора не уделяют большого внимания, так как содержание основного вещества 99.6 и 99.8% об. гарантировано. Имеет значение содержанию влаги, так как в ее присутствии происходит гидролиз фосгена. Надлежащая работа секции осушки хлора исключает эту проблему.

2.10 Для изоцианатного проекта TDI или MDI инвестиционные затраты и эксплуатационные расходы на производство монооксида углерода очень важны для общей экономии проекта. Именно поэтому модули на производство CO, например, от Lurgi, которая построила больше сотни установок, работали на извлечение CO с чистотой 92% об. и 97.5% об. The partial condensation process offers a CO recovery of approx. 92 %, whereas the liquid methane wash reaches 97.5 %.

При использовании мембран достижимое качество монооксида углерода превышает 99% об. The available CO purity depends on the process selected and the purification technology applied. **Table 4** shows typical CO qualities for three process combinations. Nowadays CO qualities between 99.25% and 99.98% can be achieved.

Таблица 4.

Product composition, Vol.-%	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂ ¹⁾
Calcor Standard with low temperature purification	99.98	1 vpm	0	1 vpm	0,015
Calcor Standard with membrane purification	99.47	0.5	0.01	15 vpm	0.01
Calcor Economy with membrane purification	99.25	<10 vpm	0.1	0.003	< 0.01

¹⁾ based on nitrogen free feed. 1% N₂ in natural gas feed results in approx. 0.4% N₂ in the CO product.

2.11 Чистота монооксида углерода, н/м 98% об., Таблица 1 или н/м 99.25% об., Таблица 4 совершенно не требуется, если в процесс используется конденсация фосгена. В этом случае, очистка производится, Схема 2 или Схема 3.

Схема. 2.

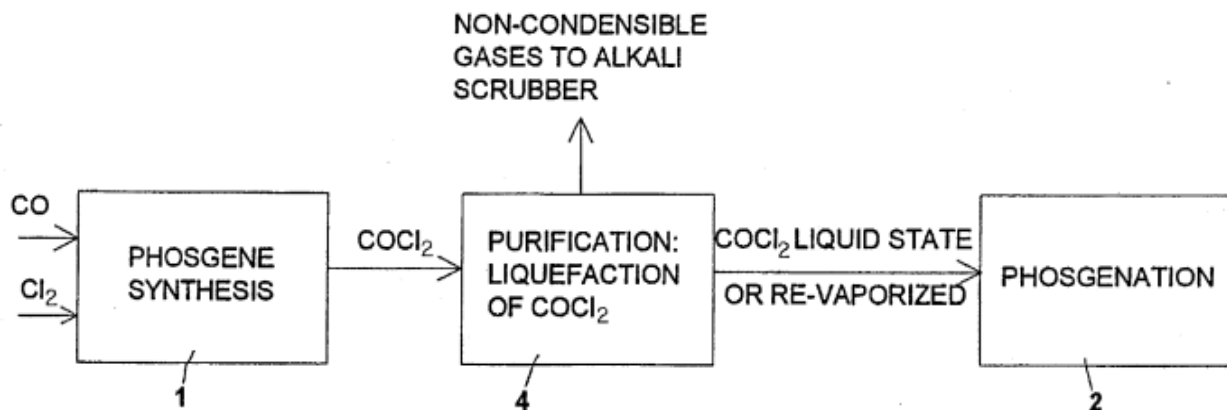
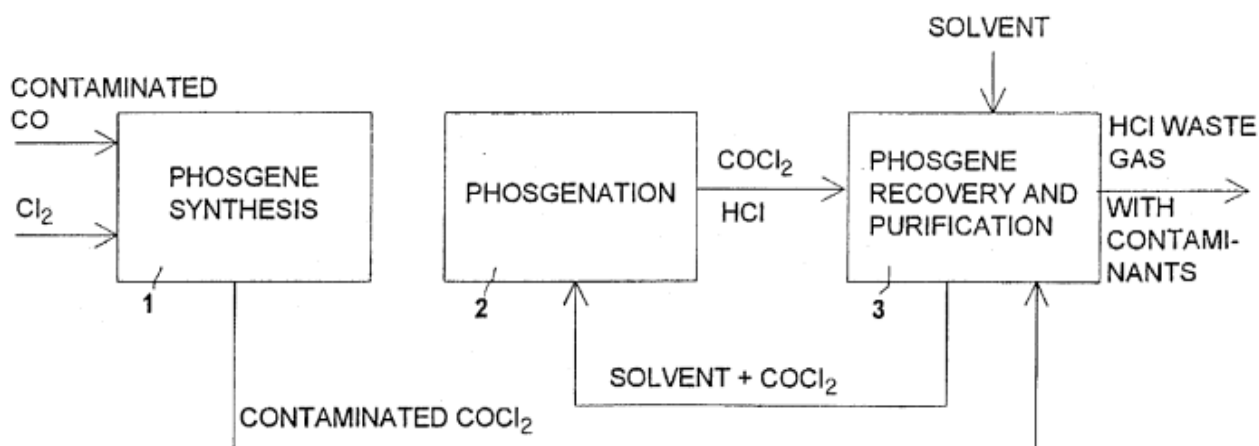


Схема.3.



Свежий фосген и отходящие газы процесса фосгенирования подаются в нижнюю часть абсорбера. Контактные устройства могут быть насадочными или тарельчатыми, причем, тип тарелок не регламентируется. Для орошения используются стандартные растворители: ортодихлорбензол, моноклорбензол, изомерная смесь дихлорбензолов. Рабочее давление в абсорбере выбирается от 1.2 до 20 бар, температура от +2 до 100°C. Используются схемы с конденсацией паров фосгена и хлороводорода с последующей подачей в колонну отгонки хлороводорода от фосгена, п. 2.7.

На схеме не показано движение потока ПИЦ после реактора фосгенирования на очистку и удаление остатков фосгена и хлороводорода из ПИЦ при его очистке.

3. Фосген получаемый из трифосгена и дифосгена. Способы очистки.

3.1 Использование трифосгена и дифосгена, как аккумуляторов фосгена, обычная практика. Под давлением законодательства, коммерческие перспективы фосгена, вероятно, будут недолгими, необходимость в получении фосгена из дифосгена или трифосгена становится все более актуальной.

3.2 Трифосген представляет собой твердое кристаллическое вещество с $T_{пл} = 78-79^{\circ}\text{C}$ и $T_{кип} = 205-206^{\circ}\text{C}$ при атмосферном давлении (с небольшим разложением).

Дифосген представляет собой бесцветную, тяжелую, подвижную жидкость слегка дымящаяся на воздухе со слабым запахом фосгена. $T_{пл} = \text{минус } 57^{\circ}\text{C}$ и $T_{кип} = 128^{\circ}\text{C}$ при атмосферном давлении (с небольшим разложением).

3.2.1 Дифосген при температурах $300-350^{\circ}\text{C}$ распадается на две молекулы фосгена. Трифосген при температурах $300-360^{\circ}\text{C}$ распадается на фосген и дифосген, который распадается на две молекулы фосгена.

3.2.2 Температура $300-360^{\circ}\text{C}$ является достаточно высокой, поэтому используются катализаторы, в присутствии которых разложение идет при более низких температурах.

3.2.3 Процесс каталитического разложения дифосгена или трифосгена на активированном угле или графите протекает с образованием фосгена в стехиометрии. Но использование этого катализатора имеет существенный недостаток, как неконтролируемость с возможным переходом к взрывному характеру, что требует осторожности при ведении процесса. Побочные продукты, диоксид углерода и четыреххлористый углерод почти полностью отсутствуют, а также исключен унос дифосгена с получаемым фосгеном.

3.2.4 Процесс каталитического разложения дифосгена или трифосгена на хлоридах металлов: Al, Fe, Zn, Cu, Ag, Sb протекает контролируемо. Выход фосгена, в зависимости от используемой соли варьирует от 30% до 85%. Побочными продуктами являются двуокись углерода и четыреххлористый углерод, хлороформ и дихлорэтан количество которых достигает 70%. Наибольший выход фосгена при использовании хлорного железа.

3.2.5 Процесс каталитического разложения дифосгена или трифосгена с использованием: пиридина, винилпиридина, фенантридина, фталоцианина, Me-фталоцианины (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), хинолина, N,N-диметиламинометилполистирола, третичных аминов, протекает контролируемо. Температура процесса $80-150^{\circ}\text{C}$, концентрация катализатора 0.1-2 мол% в расчете на количество дифосгена или трифосгена. Недостатком процесса является унос дифосгена **до 1.7-3.0%** вместе с образовавшимся фосгеном.

3.2.6 Примесь дифосгена в фосгене недопустима в большинстве процессов фосгенирования, так как образующиеся побочные продукты разлагаются при температуре и смещают равновесие в образовании конечного продукта. Исключением не является полу-

чение полиизоцианата (ПИЦ) фосгенированием диаминодифенилметана (DADPM), что явилось причиной неудачи при реализации пилотного проекта получения МДИ (ПИЦ) в синтезе с трифосгеном. «Проект ФЦП. Разработка импортозамещающей технологии получения МДИ для ПАО "Сибур". Патент на процесс, Дашкин Р.Р. RU2750198 СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛЕНДИФЕНИЛДИИЗОЦИАНАТА», Приложение 5 или по ссылке https://enky-afina.ru/f/2_proekt_fcp_razrabotka_importozameshchayushchei_tehnologii_polucheniya_mdi_dl_ya_pao_sibur_patent_na_process_dashkin_rr.pdf

3.2.7 Очистка получаемого фосгена от дифосгена, при каталитическом разложении трифосгена или дифосгена осуществляется с использованием двухстадийного процесса жидкофазного разложения и газофазного разложения.

На первой стадии дифосген или трифосген подаются в реактор с мешалкой заполненный жидким инертным растворителем (нонан, декан, додекан; ароматические углеводороды, например: толуол, ксилолы, этилбензол; жидкие хлорпарафины или их смеси в различных соотношениях), параметры процесса, катализаторы, **п.3.1.5**.

На второй стадии пары фосгена содержащие дифосген до 3%, с верха реактора подаются в нижнюю часть насадочной колонны заполненную кольцами Рашига и катализатором – активированный уголь, или углеволокно, или графитовые кольца. Температура процесса 110-115°C, концентрация катализатора 0.001-5% масс. в расчете на количество подаваемого фосгена. Низкие концентрации дифосгена в фосгене и катализатора в инертном не дает возможности протеканию неконтролируемой реакции.

3.2.8 Процесс каталитического разложения дифосгена или трифосгена на активированном угле или графите протекает с образованием фосгена в стехиометрии, исключен унос дифосгена, т.е. процесс является максимально эффективным, но является чрезвычайно экзотермическим, что может привести к взрывному характеру, **п.3.1.3**.

Использование трубчатых реакторов, трубки которых заполнены активированным углем или графитом и шариками инертных, а в межтрубном пространстве циркулирует высокотемпературный теплоноситель для снятия тепла реакции, позволяет безопасно проводить каталитическое разложение дифосгена или трифосгена на углеродных катализаторах. Технология внесена под не разглашаемую информацию, закрытую патентным правом и лицензией на процесс, а также ноу-хау на оборудование.

Создание лицензионных технологических реплик обычная практика и законный способ доступа к технологиям, но его реализация требует участия грамотных процесс-инженеров, компетентных поставщиков и консультантов. Формальным, но необходимым

условием является наличие подобной установки в стране, совершенно не важно, как она работала, главное, что процесс имел отечественную разработку.

Исходная документация, как существовавшего производства, так и современных объектов аналогов обрабатывается грамотными процесс-инженерами, используется инжиниринговый опыт, практики и знания компетентных поставщиков и консультантов для объектов с близкими процессами.

Разработанная документация является основание для патентования и после этого открывается **собственная лицензия на процесс**.

3.2.9 Технологии получения дифосген и трифосген являются давно и хорошо изученными, поэтому не имеют обоснованных лицензионных ограничений, а также имелись отечественные промышленные процессы.

3.2.9.1 Сравнение себестоимости получения фосгена из дифосгена который в свою очередь получается из метилформиата с классической технологией синтеза фосгена из оксида углерода и хлора, позволит оценить преимущества или недостатки.

3.2.9.2 Сравнение себестоимости получения фосгена из трифосгена который в свою очередь получается из диметилкарбоната с классической технологией синтеза фосгена из оксида углерода и хлора, позволит оценить преимущества или недостатки.

Несколько лет назад, в одной из публикаций звучало: «замена газообразного фосгена на жидкий дифосген или твердый трифосген является оправданной, хотя бы потому, что с жидкостями и твердыми веществами работать легче чем с газами, но развитие этих процессов маловероятно, в связи с неизбежно более высокими производственными затратами на выпуск дифосгена и трифосгена по сравнению с фосгеном».

И все же мы рекомендуем выполнить сравнение указанное, **п. 3.2.9.1 и 3.2.9.2**.

4. Безфосгеновые технологии ТДИ и МДИ.

Безфосгеновые процессы получения изоцианатов подразумевают **полное отсутствие фосгена, в том числе, как мгновенного продукта реакции**, который не выходит за пределы реактора. Безфосгеновые процессы получения ароматических изоцианатов показывают все недостатки относительно классических технологий:

Аудит бесфосгеновой технологии производства полиизоцианата, 220.000 т/год. Дизайн проект <https://enky-afina.ru/audit-tehnologii-n5>

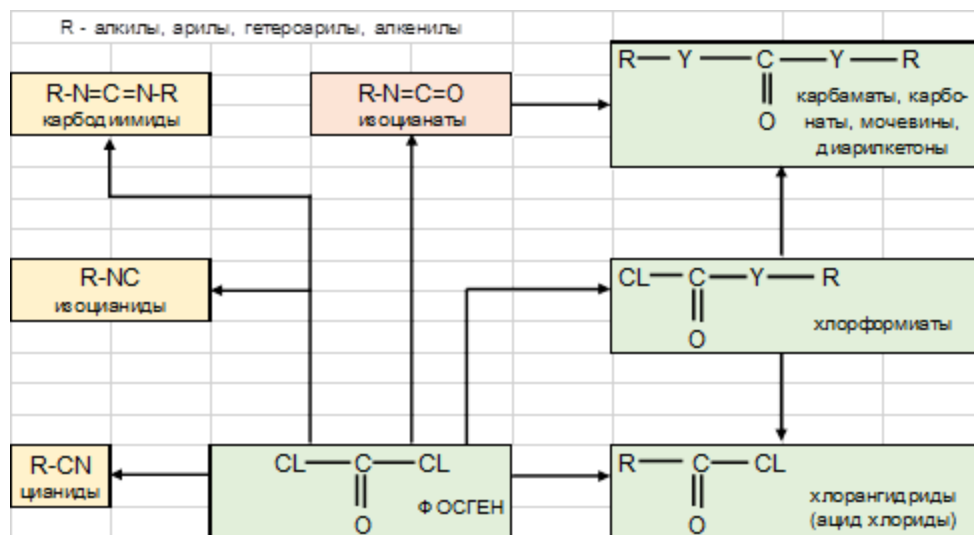
Аудит бесфосгеновой технологии производства толуилндиизоцианата, 150.000 т/год. Базовый проект <https://enky-afina.ru/audit-tehnologii-n6>

Многочисленные публикации и патентные исследования, за более чем пятидесятилетний период, только подтверждают факт отсутствия альтернативного пути для МДИ и ТДИ, который бы позволял избежать использование фосгена и был коммерциализирован. Многочисленные публикации и патентные исследования, за более чем пятидесятилетний период, только подтверждают факт отсутствия альтернативного пути для МДИ и ТДИ, который бы позволял избежать использование фосгена и был коммерциализирован.

Еще одним примером якобы безфосгеновой технологии, но по факту, в реакторе фосген образуется, может являться «Проект ФЦП. Разработка импортозамещающей технологии получения МДИ для ПАО "Сибур". Патент на процесс, Дашкин Р.Р. RU2750198 СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛЕНДИФЕНИЛДИИЗОЦИАНАТА», Приложение 5 или по ссылке

https://enkyafina.ru/f/2_proekt_fcp_razrabotka_importozameshchayushchei_tehnologii_polucheniya_mdi_dlya_pao_sibur_patent_na_process_dashkin_rr.pdf Альтернатив по замене фосгена в процессах фосгенирования, и не только в отношении МДИ и ТДИ, более чем достаточно, **Приложение 2** содержит более полусотни эквивалентов и заменителей фосгена, которые так или иначе встраиваются в уравнения синтеза, что и позволяет получать группы продуктов, **Схема 4**.

Схема 4.



Никто не обещает, что синтез с эрзацами фосгена будет дешевле синтеза с фосгеном или эрзацы фосгена будут более безопасны чем фосген. Одним из катастрофических примеров является утечка с завода Union Carbide в г. Бхопал, Индия при аварии в полночь 2-3 декабря 1984 года, с той поры **никогда и нигде не пытались заменить фосген на метилизоцианат.**