

Stefan SZARLIK<sup>1</sup>, Magdalena DZIEGIELEWSKA<sup>1</sup>, Piotr LEWANDOWSKI<sup>1</sup>, Jerzy BAŁDYGA<sup>2</sup>, Magdalena JASIŃSKA<sup>2</sup>, Lech RUCZYŃSKI<sup>3</sup>, Jacek STUCZYŃSKI<sup>3</sup>, Arkadiusz SŁAWATYCKI<sup>3</sup>, Wojciech CHRUPAŁA<sup>3</sup>

e-mail: stefan.szarlik@ichp.pl

<sup>1</sup> Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa

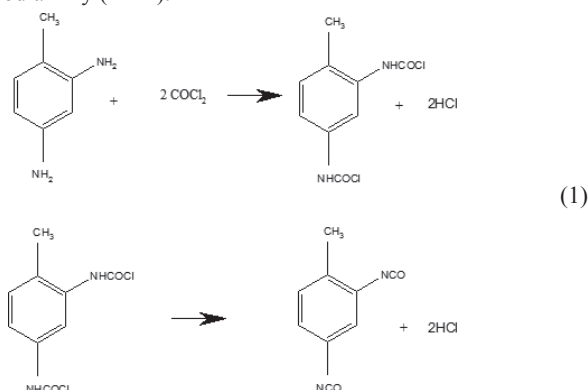
<sup>2</sup> Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

<sup>3</sup> Zakłady Chemiczne ZACHEM S.A., Bydgoszcz

## Reakcja fosgenowania TDA w fazie gazowej w reaktorze przepływowym o specjalnej konstrukcji

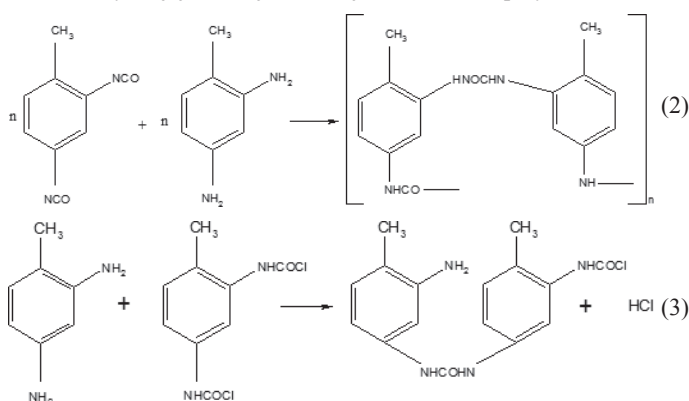
### Wstęp

Toluenodiizocyjanian (TDI) powstaje w wyniku reakcji fosgenowania toluenodiaminy (TDA).



W konwencjonalnej metodzie rozpuszczalnikowej proces ten prowadzony jest w fazie ciekłej. Obecne kierunki rozwoju technologii produkcji TDI zmierzają do prowadzenia syntezy w fazie gazowej. Ta zmiana warunków prowadzenia procesu fosgenowania skraca czas reakcji chemicznej, z około godziny wg metody rozpuszczalnikowej, do niecałej sekundy wg nowej technologii. Pozwala to na obniżenie nakładów inwestycyjnych na budowę instalacji. Zmniejszenie zużycia rozpuszczalnika i obniżenie nadmiaru fosgeny pozwala dodatkowo na oszczędności zużycia substratów i energii.

W przypadku prowadzenia procesu w fazie gazowej główna reakcja (1) przebiega w reżimie reakcji natychmiastowych (co pozwala na stosowanie czasu przebywania w reaktorze mniejszego od 1 sekundy), jednak towarzyszą jej wolniejsze reakcje uboczne, dla przykładu:



przebiegowi których sprzyja niedostateczne wymieszanie reagentów oraz mieszanie wsteczne, a produkty uboczne mogą tworzyć osady. Z tego powodu kluczowym problemem staje się zapewnienie dobrego wymieszania substratów, z równoczesnym unikaniem ich cyrkulacji.

Podczas badań doświadczalnych przeprowadzonych w skali ćwierć technicznej (50 kg/h) okazało się, że głównym problemem, uniemożliwiającym ciągły ruch instalacji, jest właśnie powstawanie osadów w reaktorze.

W niniejszej pracy przedstawiono podstawowe kryteria, z których korzystano w celu zaprojektowania reaktora zapewniającego wysoką wydajność oraz zminimalizowanie wytrącania osadów.

### Warunki powstawania osadów w reaktorze do fosgenowania TDA w fazie gazowej

Wstępne oznaczenie wydajności procesu fosgenowania TDA wskazuje, że reakcja przebiega z wydajnością ok. 95%. Przy nieprawidłowym mieszanym niewielka ilość produktów ubocznych (ok. 0,5% w przeliczeniu na otrzymaną ilość TDI) osadza się na ściankach reaktora, przez co uniemożliwia dalsze prowadzenie procesu.

Produkty uboczne w syntezie TDI w fazie gazowej tworzą się głównie z dwóch powodów:

- (1) – mieszanina wstecznej w wyniku cofnięcia się produktów reakcji,
- wprowadzenia do reaktora w strumieniu gazowej TDA, także TDA lub wyżej wrzących zanieczyszczeń w postaci ciekłej (aerozolu kropelek cieczy w gazie, lub większych kropelek).

W obu przypadkach tworzą się polimoczniki w postaci kropelek cieczy, które osiadają na ściankach reaktora i końcówkach dysz, po czym spieniają się na skutek wydzielania chlorowodoru zmniejszając efektywny przekrój poprzeczny reaktora

### Schemat reakcji ubocznych

Osiągnięcie wysokiej wydajności i selektywności przebiegu reakcji fosgenowania TDA w fazie gazowej wymaga bardzo dokładnego wymieszania fosgeny z parami TDA. Próby polepszenia mieszania poprzez zwiększenie prędkości przepływu powodują zwiększenie burzliwości w strumieniu reagentów. Jednak szybsze mieszanie może powodować pojawienie się cyrkulacji wewnątrz reaktora. Jest to zjawisko niekorzystne, ponieważ powoduje zawrócenie części nieprzereagowanej aminy do produktów reakcji i umożliwia przebieg reakcji między aminą, a powstałym już izocyjanianem, co prowadzi do niekorzystnej syntezy mocznika i polimocznika (2). Powstały polimocznik (mocznik) może reagować dalej z fosgenem, TDA i TDI z wytworzeniem związków wielkocząsteczkowych (tzw. smół). Przy niedomiarze fosgeny TDA może natomiast reagować z chlorkiem karbamoilu dając również mocznik (3).

### Zapobieganie powstawaniu produktów ubocznych

W celu uniknięcia powstawania moczników w wyniku głodu fosgenowego, reakcja prowadzona jest przy nadmiarze tego substratu, w stosunku 3,2 mola fosgeny do 1 mola TDA. Fosgen gazowy podzielony jest na dwa strumienie: fosgen główny do syntezy w stosunku molowym  $\text{COCl}_2$  do TDA 2,2:1 i fosgen osłonowy na ścianki reaktora w stosunku molowym  $\text{COCl}_2$  do TDA 1:1. Fosgen osłonowy pełni zarówno funkcję osłony chemicznej (zapobiega zjawisku niedomiaru substratu) oraz osłony mechanicznej (powstają naprężenia hamujące osadzanie się kropeł bądź cząstek).

Istotne jest, aby dostarczany do strefy reakcji strumień gazowej TDA nie zawierał kropel, a nawet mikrokropelek cieczy w postaci mgły. Obecność cieczy powoduje bowiem przebieg na ich powierzchni reakcji fosgenowania z wytworzeniem TDI. W kolejnej reakcji powstający produkt reaguje z pozostałą ciekłą TDA i HCl, przez co powstają osady polimoczników, które zawierają związany chemicznie chlorowódor.

### Kryteria projektowania reaktora

#### Liczby kryterialne

Mieszanie można polepszać poprzez zwiększanie prędkości przepływu płynów; według *Biskupa i Koeniga* [1993] w przypadku reaktora

rurowego lub reaktora o kształcie kanału, należy stosować przepływy o liczbie *Reynoldsa* przekraczającej 4000. W praktyce (dla reaktorów o złożonej geometrii) takie ogólne kryterium jest niewystarczające, bowiem o przebiegu procesu decydują lokalne warunki mieszania. Nowe kryterium, które winno być spełnione lokalnie w strefach mieszania i reakcji reaktora [Baladyga i Bourne, 1999] to:

$$Re_\lambda = \frac{u' \lambda_g}{\nu} > 200 \quad (4)$$

gdzie:

$u'$  – średniokwadratowa fluktuacja prędkości [m/s]

$\lambda_g$  – mikroskala *Taylor* [m],

$\nu$  – lepkość kinematyczna [m<sup>2</sup>/s]

Z kolei liczbą kryterialną określającą możliwość powstawania cyrkulacji jest liczba *Craya-Curteta* [1955] zdefiniowana zależnością:

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

$$u_m = (u_1 - u_2)a^2 + u_2 \quad (6)$$

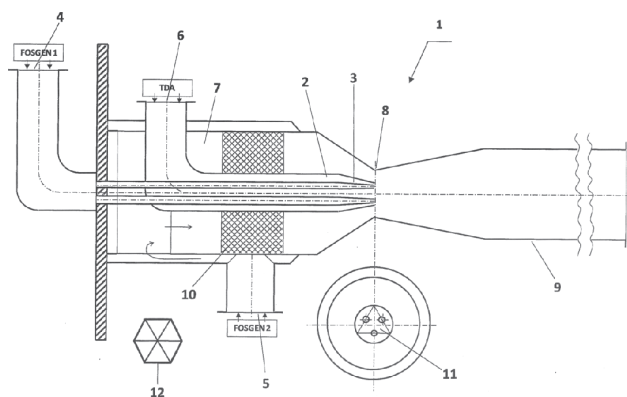
gdzie:

$u_1$  – średnia prędkość z rury centralnej, [m/s]

$u_2$  – średnia prędkość z rury zewnętrznej, [m/s]

$a$  – stosunek średnic rury centralnej reaktora – 2 do rury zewnętrznej reaktora – 9 (średnice zmierzono w przewężeniu – 8), [-]

Konieczne jest, aby stosunki geometryczne: średnicy dysz fosgenowych – 3 do średnicy rury aminowej – 2 oraz średnicy rury aminowej – 2 do średnicy reaktora – 9 (wg oznaczeń na rys. 1) w relacji do prędkości przepływu odpowiednich strumieni fosgeny i roztworu aminy zostały tak dobrane, aby w każdym przypadku liczba *Craya-Curteta* była wyższa od 0,75 (a korzystniej – wyższa od 2). Zachowanie takiej wartości uniemożliwia powstawanie pętli cyrkulacyjnych, zatem zapobiega mieszanemu wstęcnemu.



Rys. 1. Schemat układu reakcyjnego [Sławatycki i in., 2012]: 1 – urządzenie, 2 – dysza główna aminowa, 3 – dysze wewnętrzne fosgenowe, 4 – strumień główny fosgeny, 5 – dysza pierścieniowa, 6 – strumień TDA, 7 – dystrybutor, 8 – największe przewężenie, 9 – przestrzeń reakcyjna, 10 – element wyrównujący przepływ, 11 – sposób rozmieszczenia dysz wewnętrznych

### Problem mikromieszania

Szybkości mieszania na skalę molekularną rozwiązano w badanym układzie rozważając dwa aspekty tego problemu:

Pierwszy to problem stałej czasowej mikromieszania (stała czasowa *Corrsina*) [Baladyga i Bourne, 1999]:

$$\tau_m = \frac{2}{3 - Sc^2} \left( \frac{5}{\pi} \right)^{2/3} \frac{A_c^{2/3}}{\epsilon^{1/3}} \quad (7)$$

gdzie:

$A_c$  – skala całkowita dla fluktuacji stężenia, [s]

$\epsilon$  – szybkość dyssypacji energii kinetycznej turbulencji, [W/kg]

$Sc$  – liczba *Schmidta*, [-]

Liczba *Schmidta* dla gazu jest bliska jedności, więc często zależność (7) upraszcza się do:

$$\tau_m = \frac{k}{2\epsilon} \quad (8)$$

gdzie:

$k$  – energia kinetyczna burzliwości [J/kg]

W procesie korzystne jest uzyskanie szybkiego mieszania, zatem należy dążyć do uzyskania małych wartości stałej  $\tau_m$ . Można to osiągnąć zwiększając szybkość dyssypacji energii przy możliwie małej energii kinetycznej (i małej skali całkowitej). Sprzyja temu dystrybucja fosgeny przez kilka dysz.

Drugi problemem jest mezomieszanie, czyli dyfuzja burzliwa. Dystrybucja na 3 dysze (lub więcej) zmniejsza odległość (skalę  $L$ ) dla dyfuzji burzliwej i w związku z tym, w porównaniu z typowym rozwiązaniem podanym przez *Meyna i Stutza* [2005], gdzie amina podawana jest z dyszy pierścieniowej, czas dyfuzji burzliwej będzie znacznie krótszy.

$$\tau_D = \frac{L^2}{D_t} \quad (9)$$

gdzie:

$D_t$  – współczynnik dyfuzji burzliwej, [m<sup>2</sup>/s]

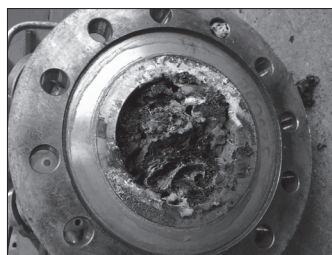
$L$  – skala mezomieszania, [m]

### Wyniki badań i wnioski

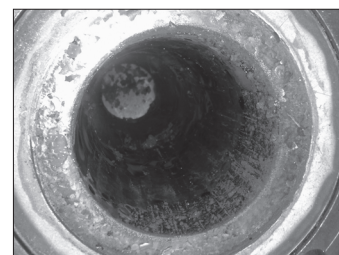
Przeprowadzono doświadczenia w skali ćwierć technicznej (50 kg/h TDA).

Podstawowym problemem jaki napotkano w pierwszym okresie wykonywania eksperymentów było zatykanie się reaktora niewielką ilością spienionych osadów, co uniemożliwiało przepływ reagentów (Rys. 2).

Powstawanie osadów udało się wyeliminować poprzez skuteczne odparowanie aminy oraz zmianę geometrii reaktora, polegającą na zwiększeniu średnicy dyszy aminowej o 40%. Na rys. 3 przedstawiono reaktor ze zmienioną geometrią.



Rys. 2. Zdjęcie reaktora 1. Przestrzeń reakcyjna – 9



Rys. 3. Zdjęcie reaktora 2 o zwiększonej o 40% średnicy dyszy aminowej. Przestrzeń reakcyjna – 9

Wpływ zmiany średnicy na zwiększenie liczby *Craya-Curteta* przedstawiono w tab. 1.

Tab. 1. Wpływ zmiany geometrii reaktora na liczbę *Craya-Curteta*

Lp.	$a$ [-]	$C_t$ [-]
Reaktor 1	0,632	0,887
Reaktor 2	0,895	2,34

Wprowadzone zmiany pozwoliły wyeliminować osadzanie się osadów na ściankach. Wyniki badań potwierdzają słuszność przyjętych kryteriów.

### LITERATURA

- Baladyga J., Bourne J.R., 1999. *Turbulent mixing and chemical reactions*. Wiley, Chichester
- Biskup K., Koenig Ch., 1993. Process for the preparation of aromatic diisocyanates. European Patent EP0570799 (A1)
- Craya A., Curtet R., 1955. On the spreading of a confined jet. *Comptes Rendus Acad. Des Sci.*, **241**, 611-622
- Meyn J., Stutz H., 2005. Preparation of di- and/or triisocyanates. Patent EP1555258 (A1)
- Sławatycki A., Stuczyński J., Baladyga J., Lachmajer J., Ruczyński L., Wójcik L., Jasińska M., Dyczewski M., Szarlik S., Chrupała W., Wójcik W., 2012. Sposób otrzymywania tolilendiizocyanianu (TDI) poprzez prowadzenie reakcji fosgenowania tolilendiocyanianu (TDA) w fazie gazowej oraz urządzenie do otrzymywania tolilendiizocyanianu (TDI) poprzez prowadzenie reakcji fosgenowania tolilendiocyanianu (TDA) w fazie gazowej. Patent PL393216 (A1)