

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-137669
(P2006-137669A)

(43) 公開日 平成18年6月1日(2006.6.1)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
 CO 1 B 31/28 (2006.01) CO 1 B 31/28
 CO 1 B 7/04 (2006.01) CO 1 B 7/04 A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L 公開請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2005-350541 (P2005-350541)	(71) 出願人	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成17年12月5日(2005.12.5)	(74) 代理人	100064746 弁理士 深見 久郎
		(74) 代理人	100085132 弁理士 森田 俊雄
		(74) 代理人	100083703 弁理士 仲村 義平
		(74) 代理人	100096781 弁理士 堀井 豊
		(74) 代理人	100098316 弁理士 野田 久登
		(74) 代理人	100109162 弁理士 酒井 将行

最終頁に続く

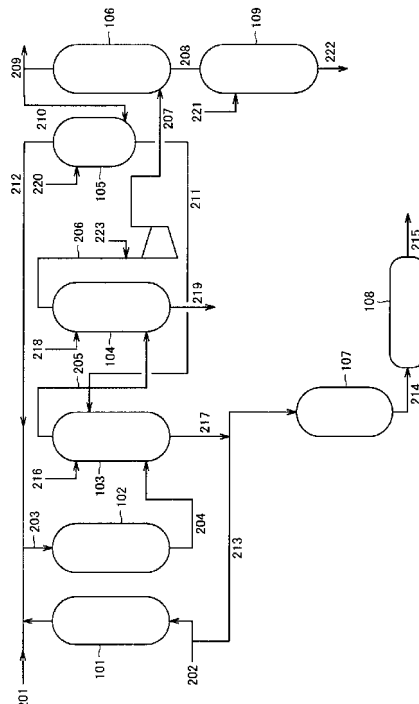
(54) 【発明の名称】 ホスゲンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高純度なホスゲンを高収率かつ低コストで得るためのホスゲンの製造方法を提供する。

【解決手段】 塩素ガス、酸素ガス、炭酸ガスおよび粗塩素ガスを含む混合ガスを塩素精製塔に導入し、多段蒸留によって精製塩素を得る精製工程と、活性炭触媒の存在下で、該精製塩素を一酸化炭素ガスと反応させてホスゲンを得るホスゲン生成工程とを含むホスゲンの製造方法であって、該粗塩素ガスは食塩電解法によって合成されるホスゲンの製造方法である。上記の粗塩素ガス中の酸素濃度は500volppmを超えることが好ましい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩素ガス、酸素ガス、炭酸ガスおよび粗塩素ガスを含む混合ガスを塩素精製塔に導入し、多段蒸留によって精製塩素を得る精製工程と、

活性炭触媒の存在下で、前記精製塩素を一酸化炭素ガスと反応させてホスゲンを得るホスゲン生成工程と、

を含むホスゲンの製造方法であって、

前記粗塩素ガスは食塩電解法によって合成される、ホスゲンの製造方法。

【請求項 2】

前記粗塩素ガス中の酸素濃度が 500 vol ppm を超える、請求項 1 に記載のホスゲンの製造方法。 10

【請求項 3】

前記精製工程において、前記塩素精製塔の入口部における前記混合ガス中の炭酸ガス濃度が 5 ~ 60 体積 % の範囲内に維持される、請求項 1 に記載のホスゲンの製造方法。

【請求項 4】

前記精製塩素における酸素濃度が 500 vol ppm 以下とされる、請求項 1 に記載のホスゲンの製造方法。

【請求項 5】

前記塩素ガスが、酸化ルテニウムを含む触媒の存在下、塩化水素と酸素とを反応させることにより生成される、請求項 1 に記載のホスゲンの製造方法。 20

【請求項 6】

前記多段蒸留の理論段数が 2 ~ 8 段の範囲内である、請求項 1 に記載のホスゲンの製造方法。

【請求項 7】

前記塩素精製塔の塔頂において前記混合ガスの冷却温度が - 50 ~ - 30 の範囲内に設定される、請求項 1 に記載のホスゲンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高純度のホスゲンを高収率かつ低コストで得るためのホスゲンの製造方法に関する。 30

【背景技術】

【0002】

ホスゲンは、種々の合成化学材料の製造、特にウレタン原料であるイソシアネートの製造やポリカーボネートの製造等における原料として広く使用される。ホスゲンの製造は、活性炭を触媒に用いて塩素と一酸化炭素とを反応させる方法により行なわれるのが一般的である。生成するホスゲンの純度は、塩素、一酸化炭素、および触媒である活性炭に含まれる不純物を低減させること等によって向上させることができる。たとえば一酸化炭素中に不純物として水素が存在すると該水素が塩素と反応して塩酸を生成する。また該一酸化炭素中に不純物として水分が存在する場合には、ホスゲン化反応によって生成したホスゲンを二酸化炭素と塩酸に分解してしまう。一方、塩素中に不純物として炭化水素類が存在する場合、塩酸や塩素化炭化水素を生成する。すなわち、これらの不純物はホスゲン化反応の原料と反応する他、該不純物によって生成される副生成物が触媒である活性炭に吸着されてホスゲン化反応に対する触媒活性を低下させるため、該不純物の存在はホスゲンの収率を低下させる原因となる。よって上記の不純物は塩素および一酸化炭素それぞれの精製工程で取り除かれることが好ましい。 40

【0003】

たとえば特許文献 1 には、活性炭を主成分とする触媒層を通して塩素と一酸化炭素とを反応させるホスゲンの製造方法において、該触媒層として、塩素および一酸化炭素に実質的に不活性な材料で希釈した触媒層を使用する方法が提案されている。特許文献 1 の方法 50

によれば、ホスゲン化反応の反応温度を低下させることにより、生成ホスゲン中の不純物の含量を減少させることができる。

【0004】

しかし、塩素と一酸化炭素との混合ガス中に酸素が一定以上存在する場合、触媒である活性炭を酸素が酸化することによって、触媒としての寿命が低下するという問題がある。

【0005】

一方、ホスゲン原料となる塩素の純度を向上させる方法として、たとえば特許文献2には、塩素、二酸化炭素、および非凝縮性ガスよりなる混合ガスから塩素を回収する際において、混合ガスを圧縮、冷却し、非凝縮性ガスを主成分とする残ガスと塩素を主成分とする凝縮液とに分け、凝縮液を放散塔に導入し、該凝縮液中に溶存する二酸化炭素と非凝縮性ガスとを放散する方法が記載されている。特許文献2の実施例には、回収塩素の純度を99.0~99.2%にできる旨が記載されている。しかし、特許文献2の方法において回収される塩素の純度は未だ改善の余地を有する。また特許文献2は回収塩素中の酸素濃度については言及していないため、ホスゲンの製造において特に酸素濃度が高い場合には、触媒である活性炭の酸化によって触媒としての寿命が低下するという問題がある。また、酸素を多く含むホスゲンがたとえばイソシアネートプロセスに用いられる場合、酸素、および窒素の存在による排ガスの発生が問題となる。

10

【0006】

また、たとえば特許文献3には、塩化水素と酸素との反応で塩素を得る際に、少なくとも塩素と酸素とを含む混合ガスを、蒸留塔を用い、10~100段の理論段数で蒸留することによって塩素の精製を行なう方法が記載されている。しかし、特許文献3の方法は理論段数が多いため、設備が過大となり、好ましいとは言えない。すなわち、たとえば特許文献3の方法における10以上という高い理論段数の蒸留塔は比較的大型であり、不経済である。一方、一般的な理論段数の蒸留塔で、還流量を増やすことにより、酸素濃度が検出下限以下になるまで塩素を精製することも可能であるが、還流量を増加させるためには、蒸留塔のリボイラーの炊き上げ量を増やしたり、蒸留塔の塔頂のコンデンサーの冷却負荷を高める必要があり、不経済であるという問題を有する。

20

【特許文献1】特開平8-157206号公報

【特許文献2】特開平2-8683号公報

【特許文献3】米国特許出願公開第2004/0052718号明細書

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記の課題を解決し、高純度なホスゲンを高収率かつ低コストで得るためのホスゲンの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、塩素ガス、酸素ガス、炭酸ガスおよび粗塩素ガスを含む混合ガスを塩素精製塔に導入し、多段蒸留によって精製塩素を得る精製工程と、活性炭触媒の存在下で、該精製塩素を一酸化炭素ガスと反応させてホスゲンを得るホスゲン生成工程とを含むホスゲンの製造方法であって、該粗塩素ガスは食塩電解法によって合成されるホスゲンの製造方法に関する。

40

【0009】

本発明はまた、上記の粗塩素ガス中の酸素濃度が500volppmを超えるホスゲンの製造方法に関する。

【0010】

本発明はまた、上記の精製工程において、塩素精製塔の入口部における混合ガス中の炭酸ガス濃度が5~60体積%の範囲内に維持されるホスゲンの製造方法に関する。

【0011】

本発明はまた、上記の精製塩素における酸素濃度が500volppm以下とされるホ

50

スゲンの製造方法に関する。

【0012】

本発明はまた、上記の塩素ガスが、酸化ルテニウムを含む触媒の存在下、塩化水素と酸素とを反応させることにより生成されるホスゲンの製造方法に関する。

【0013】

本発明はまた、上記の多段蒸留の理論段数が2～8段であるホスゲンの製造方法に関する。

【0014】

本発明はまた、上記の塩素精製塔の塔頂において混合ガスの冷却温度が-50～-30の範囲内に設定されるホスゲンの製造方法に関する。

10

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、塩素と未反応酸素とを主成分とするガスから塩素を蒸留精製する際に、食塩電解法により合成される粗塩素ガスを含む混合ガスを塩素精製塔に導入し、塩素源のリサイクル使用における不足分の塩素を外部から導入することによって、精製塩素の純度を低下させることなく生産効率を向上させることができる。これにより、製品のホスゲンを高収率かつ低コストで生産することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明においては、たとえば塩化水素ガスと酸素ガスとを反応させて塩素ガスを得る塩素ガス生成工程によって塩素ガスを生成させ、該塩素ガス、該塩素ガス生成工程における未反応の該酸素ガス、炭酸ガス、および粗塩素ガスを含む混合ガスを塩素精製塔に導入し、多段蒸留によって精製塩素を得る精製工程と、活性炭触媒の存在下で、該精製塩素を一酸化炭素ガスと反応させてホスゲンを得るホスゲン生成工程とを含む方法によってホスゲンを製造する。図1は、本発明におけるホスゲンの製造工程について説明する図である。本発明における典型的なホスゲンの製造工程は、前処理塔101における、塩素ガスの原料となる塩化水素ガスの不純物を除去するための前処理工程、酸化反応塔102における塩素ガス生成工程、吸収塔103における未反応の塩化水素および水を除去するための吸収工程、乾燥塔104における乾燥工程、洗浄塔105における洗浄工程、塩素精製塔106における塩素の精製工程、塩酸吸収塔107における未反応塩化水素の吸収工程、活性炭塔108における不純物除去工程、ホスゲン化反応塔109におけるホスゲン生成工程、等の工程により構成される。

20

30

【0017】

本発明において使用される塩化水素ガスは、たとえば塩素化合物の熱分解反応や燃焼反応、有機化合物のホスゲン化反応または塩素化反応、焼却炉の燃焼等において発生する塩化水素含有ガスとして供給されることができる。本発明においては、特にホスゲンの製造時に発生する塩化水素含有ガスを用いて塩素ガスを生成させ、ホスゲン生成工程にリサイクルすることが好ましい。

【0018】

塩化水素含有ガス中の塩化水素ガスの濃度は、10体積%以上、さらに50体積%以上、さらに80体積%以上とされることが好ましい。塩化水素含有ガス中の塩化水素ガスの濃度が10体積%より低い場合には、塩素の精製工程で得られる未反応酸素を主成分とするガス中の酸素濃度が低くなり、塩素ガス生成工程へ循環供給される該ガスの量を少なくしなければならないことによって製造効率が低下する傾向がある。

40

【0019】

塩化水素含有ガスにおける塩化水素以外の成分としては、オルトジクロロベンゼン、モノクロロベンゼン等の塩素化芳香族炭化水素、トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素、塩化ビニル、1,2-ジクロロエタン、塩化メチル、四塩化炭素、塩化エチル等の塩素化炭化水素、メタン、アセチレン、エチレン、プロピレン等の炭化水素、窒素、アルゴン、二酸化炭素、一酸化炭素、ホスゲン、水素、硫化カルボニル、硫化水素、二酸化硫黄、臭

50

素、ヨウ素等の無機ガス、等が含有されていても良い。なお、塩素ガス生成工程において、塩素化芳香族炭化水素及び塩素化炭化水素は二酸化炭素と水と塩素とに酸化され、芳香族炭化水素及び炭化水素は二酸化炭素と水とに酸化され、一酸化炭素は二酸化炭素に酸化され、ホスゲンは二酸化炭素と塩素とに酸化される。

【0020】

本発明において使用される酸素ガスは、酸素ガスのみ単独で供給されても、たとえば空気等として供給されても良く、酸素含有ガスとして供給されれば良い。酸素含有ガス中の酸素の濃度は、80体積%以上、さらに90体積%以上であることが好ましい。酸素の濃度が80体積%より低い場合、塩素の精製工程で得られる未反応酸素を主成分とするガス中の酸素濃度が低くなり、塩素ガス生成工程へ循環供給される該ガスの量を少なくしなければならぬことによって製造効率が低下する傾向がある。酸素濃度が80体積%以上の酸素含有ガスは、たとえば空気の圧力スイング法や深冷分離等の通常の工業的な方法によって得ることができる。

10

【0021】

<前処理工程>

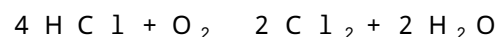
本発明においては、塩素ガス生成工程の前に塩化水素含有ガスを経路202から前処理塔101に導入し、芳香族化合物、塩素化脂肪族炭化水素、塩素化芳香族炭化水素、高沸点の無機化合物等の不純物をあらかじめ除去することが好ましい。前処理方法としては一般に公知の方法を採用することができ、たとえば活性炭、ゼオライト等による吸着処理等が挙げられる。また、塩化水素含有ガスを水または希塩酸に吸収させ、得られた吸収液から塩化水素ガスを放散させて、イナートガス成分、高沸点成分を除去しても良い(たとえば特開2000-34105号公報)。

20

【0022】

<塩素ガス生成工程>

前処理工程において不純物を除去された塩化水素含有ガスとともに、酸素含有ガスが経路201、203を通り、酸化反応塔102に導入される。該酸化反応塔102内では、以下の反応、すなわち、



により塩化水素が酸素によって酸化され、塩素が生成する。

【0023】

塩化水素と酸素とによる塩素の発生反応において、塩化水素1モルに対する酸素の理論モル量は0.25モルであるが、本発明の塩素ガス生成工程においては、酸素を塩化水素に対する理論量以上供給することが好ましく、塩化水素1モルに対し酸素を0.25~2モルの範囲内で供給することが特に好ましい。上記で酸素の量が0.25モルより少ない場合、塩化水素の転化率が低くなる場合がある。一方酸素の量が2モルより多い場合、生成した塩素と未反応酸素との分離が困難になる場合がある。

30

【0024】

塩素ガス生成工程においては、ルテニウムおよび/またはルテニウム化合物等を含む触媒の存在下、塩化水素を酸素で酸化し、塩素、水、未反応塩化水素及び未反応酸素を主成分とするガスを得ることが好ましい。ルテニウムおよび/またはルテニウム化合物を触媒として用いることにより、触媒成分の揮発や飛散による配管等の閉塞トラブルを防止するとともに、揮発または飛散した触媒成分の処理工程が不要となる。さらに、化学平衡の観点でもより有利な温度で塩素を製造できるため、乾燥工程、精製工程、吸収工程等の後工程を簡略化し、設備コスト及び運転コストを低く抑制することができる。

40

【0025】

上記のルテニウムおよび/またはルテニウム化合物を含む触媒としては、公知の触媒(たとえば特開平9-67103号公報、特開平10-182104号公報、特開平10-194705号公報、特開平10-338502号公報、特開平11-180701号公報に記載されるもの)を用いることができる。

【0026】

50

本発明の塩素ガス生成工程においては、酸化ルテニウムを含む触媒を用い、塩化水素ガスと酸素ガスとを反応させることにより塩素ガスを生成することが好ましい。酸化ルテニウムを含む触媒を用いた場合、塩化水素の転化率が著しく向上するという利点を有する。触媒中の酸化ルテニウムの含有量は、0.1～20質量%の範囲内とされることが好ましい。酸化ルテニウムの量が0.1質量%よりも少ない場合、触媒活性が低く塩化水素の転化率が低くなる場合があり、一方、酸化ルテニウムの量が20質量%よりも多い場合には触媒価格が高くなる場合がある。

【0027】

特に、たとえば特開平10-338502号公報に記載されるような、酸化ルテニウムの含有量が0.1～20質量%であり、酸化ルテニウムの中心径が1.0～10.0ナノメートルである担持酸化ルテニウム触媒または酸化ルテニウム複合酸化物型触媒もまた好ましく用いられる。

10

【0028】

塩素ガス生成工程において使用される触媒は、たとえば、二酸化シリコン、グラファイト、ルチル型またはアナターゼ型の二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム等の担体に担持させて用いることが好ましい。特に酸化ルテニウムをこれらの化合物から選択される担体に担持させて用いることが好ましい。

【0029】

酸化反応塔102の方式としては、固定床気相流通方式や流動層気相流通方式等が挙げられる。流動層気相流通方式では触媒がガスに同伴されて飛散する場合があるが、固定床気相流通方式では触媒が飛散しないため、未反応の塩化水素を塩酸として回収する際に該塩酸が触媒粉により汚染される危険性が少ない。よって本発明においては固定床気相流通方式が好ましく採用される。特に、たとえば特開2000-272907号公報に記載される方法によって、反応域のうち少なくとも1の反応域の温度制御を熱交換方式で行なうことが好ましい。

20

【0030】

塩素ガス生成工程における触媒の使用量(体積)は、反応圧力0.1MPaにおける塩化水素の供給速度との比 $GHSV$ で表すと、通常 $10 \sim 20000 h^{-1}$ とされる。反応圧力は、通常0.1～5MPaで行われる。反応温度は、好ましくは $200 \sim 500$ 、更に好ましくは $200 \sim 380$ とされる。反応温度が 200 以上であれば塩化水素の転化率が十分高い点で好ましく、一方反応温度が 500 以下であれば触媒成分の揮発が抑制される点で好ましい。

30

【0031】

酸化反応塔102としては、たとえば反応管の外側にジャケット部を有するもの等が好ましく挙げられる。この場合、反応管内の温度はジャケット部の熱媒体によって制御されることができる。塩化水素と酸素との反応で生成した反応熱は、熱媒体を通じて、スチムを発生させることにより回収することができる。

【0032】

熱媒体としては、熔融塩、有機熱媒体または熔融金属等が好ましく使用され、特に熱安定性や取り扱いの容易性等の点から熔融塩が好ましい。熔融塩の好ましい組成としては、たとえば硝酸カリウム50質量%と亜硝酸ナトリウム50質量%との混合物、硝酸カリウム53質量%と亜硝酸ナトリウム40質量%と硝酸ナトリウム7質量%との混合物等を挙げることができる。

40

【0033】

<吸収工程>

本発明においては、塩素ガス生成工程の後に吸収工程を設けることができる。すなわち、塩素ガス生成工程において生成した塩素、水、未反応塩化水素および未反応酸素を含むガスを、経路204を通り吸収塔103に導入し、経路216から吸収塔103に導入された水および/または希塩酸と接触させ、および/または、冷却することにより、塩化水素と水とを主成分とする溶液を回収し、塩素と未反応酸素とを主成分とするガスを得るこ

50

とができる。水および/または希塩酸との接触は、接触温度が0～100、圧力が0.05～1MPaで行われることが好ましい。接触させる希塩酸の濃度は、25質量%以下が好ましい。また、たとえば特開2003-261306号公報に記載される方法等を採用し、塩素水和物の析出を防止する機構を採用することも好ましい。

【0034】

塩化水素と水とを主成分とする回収溶液は、溶液中に含まれる塩素を、加熱、および/または、窒素等の不活性なガスのバブリングにより除去した状態で、または上記の回収溶液をそのままの状態、電解槽のpH調整、ボイラ-フィ-ド水の中和、アニリンとホルマリンの縮合転位反応、塩酸水電解の原料、食品添加用、等の用途に再利用することができる。また、たとえばソーダハンドブック1998.p314-319の図に示される公知の方法を用い、塩酸の全部または一部を放散させてHClガスを得、これを再び塩素ガス生成工程において原料として供給することもできる。これにより塩素の生成収率を高めることが可能である。さらに、たとえば特開2001-139305号公報に記載される公知の方法で、放散後の残塩酸から水を除去することで塩素の収率をほぼ100%にすることも可能である。また、塩化水素と水を主成分とする回収溶液を経路217から塩酸吸収塔107に導入し、さらに経路214を通して活性炭塔108に導入することにより、経路215から35%塩酸を回収することができる。なお、35%塩酸を回収する場合には、原料の塩化水素含有ガスを経路213から塩酸吸収塔107に所定量導入することにより濃度調節を行なっても良い。

10

【0035】

上記のように回収溶液を再び塩素ガス生成工程において塩素源として用いる場合であっても、塩素の収率は実質上100質量%未満となる。よって、たとえば米国特許出願公開第2004/0024244号明細書に記載されるように、イソシアネート合成プロセスの中で塩素源をリサイクルして使用するような場合は、不足する塩素を外部から導入する必要がある。本発明においては、外部から導入する塩素として、食塩電解法により合成される粗塩素ガスを用いる。食塩電解法により合成される粗塩素ガスは入手が容易であるため、本発明において使用される粗塩素ガスとして好都合である。該粗塩素ガスは、経路223から系内に導入され、他のガスとともに塩素精製塔106に導入されて精製された後、ホスゲン化反応109に送られる。これにより、精製塩素の純度を低下させることなく精製塩素の生成効率を向上させることができるため、目的物質であるホスゲンをより収率良く低コストで得ることが可能となる。

20

30

【0036】

本発明においては、粗塩素ガス中の酸素濃度は好ましくは500volppmを超える濃度とされる。該酸素濃度が500volppmを超える場合、原料の粗塩素ガスが容易かつ安価に供給され、製品であるホスゲンをより低コストで製造できる点で好ましい。該酸素濃度は、粗塩素ガスを外部から導入しても塩素精製塔を経て得られる精製塩素の純度が十分に高い水準で維持できる点で通常は10000volppm以下とされる。粗塩素ガス中の酸素濃度は、さらに1000volppm以上、さらに3000volppm以上が好ましい。

【0037】

<乾燥工程>

本発明においては、上記の吸収工程の後、塩素と未反応酸素とを主成分とするガス中の水分を除去するための乾燥工程を設けることができる。塩素と未反応酸素とを主成分とするガス中の水分は、乾燥工程後において0.5mg/l以下、さらに0.1mg/l以下とされることが好ましい。塩素と未反応酸素とを主成分とするガス中の水分を除去するための乾燥剤として好適な化合物としては、硫酸、塩化カルシウム、過塩素酸マグネシウム、ゼオライト等が挙げられるが、中でも硫酸が好ましい。水分を除去する方法としては、塩素と未反応酸素とを主成分とするガスを、経路205を通り乾燥塔104に導入し、該乾燥塔104内で、経路218から導入された硫酸と接触させる方法等が挙げられる。塩素と未反応酸素とを主成分とするガスに接触させられた硫酸は、廃硫酸として経路219

40

50

から系外に排出される。ここで、硫酸の濃度は90質量%以上とされることが好ましい。硫酸濃度が90質量%よりも小さいと、ガス中の水分が十分に除去されない場合がある。塩素と未反応酸素とを主成分とするガスと硫酸との接触温度は0~80、圧力は0.05~1MPaに設定されることが好ましい。

【0038】

乾燥剤として硫酸を使用した場合には、乾燥工程の直後で硫酸ミストを除去することが好ましく、たとえば、ブリンクエリミネーター等のフィルターや、特開2003-181235号公報に記載される方法等を採用することができる。

【0039】

<精製工程>

上記の乾燥工程を経た後、塩素と未反応酸素とを主成分とするガスを、塩素を主成分とする液体またはガスと未反応酸素を主成分とするガスとに分離することによって精製塩素を得る精製工程が設けられる。精製工程に際しては、乾燥塔104から導出された塩素ガス、未反応酸素ガスおよび炭酸ガスと、経路223から導入された食塩電解法により合成された粗塩素ガスとの混合ガスを経路206, 207を通して塩素精製塔106に供給し、多段蒸留によって精製塩素を得る。

【0040】

本発明においては、塩化水素含有ガス中の有機物が酸素と反応することにより二酸化炭素が生ずることがあるが、この二酸化炭素が一定の濃度で蓄積されるよう、経路209から外部に排出されるパージガスの量を調整してもよく、この場合、塩素と未反応酸素とを主成分とするガスが吸収塔103から乾燥塔104に導入される際の経路205において炭酸ガスが所定の濃度で導入され、塩素ガス、未反応酸素ガス、炭酸ガスを含む混合ガスが経路206, 207を通して塩素精製塔106に供給される。また塩素精製塔106に直接炭酸ガスが供給されても良い。なお経路206と207との間にコンプレッサを設けることにより、塩素精製塔106内の圧力調整を容易にすることが好ましい。

【0041】

本発明においては、塩素と未反応酸素とを主成分とするガスに所定濃度の炭酸ガスを共存させた状態で蒸留を行なう。すなわち上記ガス中の塩素を凝縮させ、非凝縮性の酸素ガスおよび窒素ガスを放散除去することによって精製塩素を得る。炭酸ガスを共存させた状態で蒸留を行なう場合、液化塩素中に溶存する酸素および窒素が二酸化炭素に置換されることによって酸素および窒素の放散効率が向上し、未反応酸素、および不純物として残留する窒素を効率的に分離除去することができるため、高純度の精製塩素を比較的短時間で得ることができる。

【0042】

精製工程においては、塩素精製塔106の入口部における混合ガス中の炭酸ガス濃度が、5~60体積%の範囲内に維持されることが好ましく、さらに10~50体積%の範囲内、さらに10~30体積%の範囲内とされることが好ましい。炭酸ガス濃度が5体積%以上であれば未反応酸素および不純物である窒素の除去効果が十分得られ、炭酸ガス濃度が60体積%以下であれば、冷却負荷が増大したり、装置が大型化する等のデメリットが少ない。

【0043】

精製工程における加圧および/または冷却の方法については、たとえば、Chemistry and Industry Jan. 13, 76-83, (1962)、特開平3-262514号公報、特表平11-500954号公報等に記載される公知の方法が採用され得る。すなわち、混合ガスを塩素精製塔106に供給し、該塩素精製塔106内で、加圧および/または冷却によって混合ガス中の塩素ガスを液化する。これにより塩素と未反応酸素とを分離する。

【0044】

加圧および/または冷却の条件は、塩素が液体状態で存在し得る圧力および温度の範囲内に制御されるが、設備上の安全および製造コストの観点から、通常の運転においては、

10

20

30

40

50

圧力は0.5～5MPa、冷却温度は-70～+40の範囲内に設定されることが好ましい。上記の蒸留により液化塩素を主成分とする精製塩素が得られる。精製塩素は、液体状態のまま、あるいは一部または全部を気化させた後、ホスゲンの製造に用いることができる。なお、液体状態の精製塩素の一部または全部を気化させる際には、前述の乾燥工程で得られるガスとの熱交換を行なうことにより、気化に必要な熱の一部を得ることができ、該精製塩素の気化熱は、たとえば塩素精製塔106の入口部における混合ガスの冷却、塩素精製塔106の塔頂における塩素ガスの液化等に用いることができる。

【0045】

本発明においては、精製塩素中の酸素濃度が500volppm以下、さらに100volppm以下、さらに50volppm以下とされることが好ましい。酸素濃度が500volppm以下であれば、ホスゲン生成工程における活性炭触媒の酸化による寿命低下を防止でき、製造コストの低減が可能である。

10

【0046】

本発明においては、塩素と未反応酸素とを主成分とするガスに炭酸ガスを共存させることによって精製工程における蒸留の理論段数を低減し、製造効率を向上させることができる。すなわち本発明の精製工程においては、多段蒸留時の理論段数を2～8段とすることが可能であり、さらに好ましくは3～8段、さらに4～6段とすることができる。本発明の精製工程において理論段数が2段以上であれば精製塩素中の酸素濃度を十分低くすることができ、ホスゲン生成時の安全性確保および製造コスト低減が可能である。また理論段数が8段程度で精製塩素中の酸素濃度を十分低くすることができるため、8段以下とする場合製造効率が良好である。なお、理論段数は、たとえばMcCabe-Thiele(マッケブ・シーレ)の図解法等により算出することができる。

20

【0047】

精製工程においては、還流方式によって蒸留が行なわれることが精製効率の点で好ましい。よって塩素精製塔106の塔頂における混合ガスの冷却温度が-50～-30の範囲内に設定されることが好ましい。冷却温度が上記の範囲内である場合、塔頂に達した塩素ガスは液化し、酸素ガス、炭酸ガス、窒素ガス等の不純物ガスは気体状態で回収される。

【0048】

本発明においては、未反応酸素を主成分とするガス中に硫酸ミストが含有される場合は硫酸ミストを除去することが好ましい。この場合、精製工程で分離された未反応酸素を主成分とするガスの一部または全部を、経路210を通して洗浄塔105に導入し、経路220から水が供給された洗浄塔105において洗浄処理を施した後、経路212および203を通して、酸化反応塔102における塩素ガス生成工程へ再び供給する循環機構が設けられることが好ましい。該未反応酸素が再び塩素ガス生成反応に使用される場合、該塩素ガス生成反応の歩留まりが向上するため好ましい。また、このとき該洗浄塔105で回収される硫酸ミスト等は、経路211を通して吸収塔103に導入されても良いし系外に排出されても良い。ここで、硫酸ミストを除去する方法としては、たとえば以下の公知の方法(特開2002-136825号公報)が挙げられる。

30

【0049】

上記で循環機構に送られるガスを除いて、未反応酸素を主成分とするガスは経路209を通して系外にパージされる。しかしパージガス中には残留塩素が含まれるため、環境への負荷を低減するため、該パージガス中の塩素をさらに除去するための除去機構を設けることが好ましい。塩素を除去する方法としては、該ガスを、たとえばアルカリ金属水酸化物の水溶液、アルカリ金属チオ硫酸塩の水溶液、アルカリ金属亜硫酸塩とアルカリ金属炭酸塩を溶解させた水溶液、アルカリ金属水酸化物とアルカリ金属亜硫酸塩を溶解させた水溶液等と接触させる方法や、ガス中の塩素を分離回収する公知の方法(特開平3-262514号公報、特開平10-25102号公報、特表平11-500954号公報)等が挙げられる。パージガスの量は、精製工程において塩素と分離された未反応酸素を主成分とするガスのうち1～20体積%、さらに1～10体積%とされることが好ましい。

40

50

【0050】

なお、本発明で得られる精製塩素においては、水素は実質的に検出されないことが好ましい。また、臭素およびヨウ素は精製塩素中の濃度が10ppm以下、三塩化窒素(NCl₃)は精製塩素中の濃度が1wtppm以下とされることが好ましい。

【0051】

酸素、窒素、二酸化炭素、水素の濃度はたとえばガスクロマトグラフ法、臭素、ヨウ素はたとえば酸化還元滴定法、三塩化窒素はたとえば吸光光度法によりそれぞれ測定することができる。

【0052】

<ホスゲン生成工程>

上記により得られた精製塩素、および一酸化炭素ガスを、それぞれ経路221、208を通過して、活性炭触媒が供給されたホスゲン化反応塔109に導入する。該ホスゲン化反応塔109内では、塩素と一酸化炭素とから以下の反応、すなわち、



によってホスゲンが生成し、経路222から製品ホスゲンを得ることができる。

【0053】

ホスゲン化反応においては、上記の反応式に示すように塩素1モルに対して一酸化炭素1モルが反応する。よって塩素と一酸化炭素とは等モルになるように供給されれば良いが、塩素を効率良くホスゲン化するため、一酸化炭素が塩素に対して僅かに過剰となるように供給することが好ましい。たとえば、塩素1モルに対して一酸化炭素を1.01~1.07モルの範囲内で供給することが好ましい。

【0054】

本発明で使用される一酸化炭素ガスとしては、合成ガス、カーバイド炉ガス、高炉ガス、製鋼炉ガス等が挙げられる。これらのガスを用いる場合には、吸着塔を通したり、深冷分離を施す等の方法により、あらかじめ一酸化炭素を精製しておくことが好ましい。

【0055】

また、本発明で使用される活性炭触媒としては、木材、鋸屑、リグニン等の木質系材料、無煙炭、瀝青炭、褐炭、泥炭等の石炭、ヤシ殻等の植物系材料等の粉末や、これらのペレット、タブレット等の造粒物等が挙げられる。活性炭は、水蒸気賦活法、薬品賦活法等により前処理したものが好ましく用いられる。

【0056】

ホスゲン化反応塔109としては、たとえば長さ方向中央部に多数本の反応器が内蔵された多管式の管型反応器が好ましく用いられる。各反応管の間隙には冷却水が供給されるジャケットが構成されることが好ましく、この場合、発熱反応であるホスゲン化反応を効率良く進行させることができる。

【0057】

なお、精製塩素および一酸化炭素は、図1に示すようにホスゲン化反応塔109に対して別個に供給されても良いが、あらかじめ混合された状態で該ホスゲン化反応塔109に供給されても良い。

【0058】

本発明の製造方法において、前処理塔101、酸化反応塔102、吸収塔103、乾燥塔104、洗浄塔105、塩素精製塔106、塩酸吸収塔107、活性炭塔108、ホスゲン化反応塔109を構成する材質としては、金属、ガラス、セラミック等が好ましく挙げられる。金属材料としては、たとえば炭素鋼、Ni、SUS316L、SUS310、SUS304等が挙げられる。

【0059】

本発明の製造方法によって得られるホスゲンは、特に原料である塩素が高純度であり臭素を殆ど含まないため、たとえばイソシアネートプロセスに使用された場合にもイソシアネートの色目を大幅に改善できる。また、二酸化炭素および窒素の濃度が低減されることによりイソシアネートプロセスに使用される場合の排ガスの問題も改善できる。また、得

10

20

30

40

50

られたホスゲンを一旦液化し、これを再蒸発させてイソシアネートプロセスに導入することにより、未凝縮性の不純物をさらに低減することが可能である。さらに、原料の塩素における NCl_3 濃度が低減される。

【0060】

[実施例]

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。図1に示す製造工程に準じ、以下の手順でホスゲン製造の原料となる精製塩素を製造した。

【0061】

(実施例)

<塩素ガス生成工程>

塩化水素含有ガスとして、イソシアネート副生塩化水素ガス 100 kmol/h (HCl : 96.7 vol\% 、 CO : 0.75 vol\% 、 CO_2 : 1.6 vol\% 、 N_2 : 0.85 vol\% 、残りは不純物)を経路201から、酸素含有ガス 23.7 kmol/h (O_2 : 99.7 vol\% 、 N_2 : 0.1 vol\% 、 Ar : 0.2 vol\%)、水 2.45 kmol/h 、後述するリサイクル酸素 58.2 kmol/h (O_2 : 41.8 vol\% 、 Cl_2 : 5.6 vol\% 、 CO_2 : 37.8 vol\% 、 N_2 : 13.8 vol\% 、 Ar : 0.87 vol\% 、残りは不純物)を経路203から導入することにより、塩化水素含有ガスおよび酸素含有ガスを、両者が混合された状態で、固定床気相流通方式を有する酸化反応塔102に導入する。酸化反応塔102の反応管の外側にはジャケットが構成され、熱媒体としては亜硝酸ナトリウムと硝酸カリウムとの混合物を使用する。酸化反応塔102入口における温度は 250 、圧力は 430 kPaG とする。

10

20

【0062】

酸化反応塔102には、酸化ルテニウムを主成分として酸化チタンおよび酸化アルミニウムに担持させたペレット状の触媒を充填する。触媒は、反応管軸方向に活性が異なるものを4種類充填する。触媒充填量は、塩化水素ガスの $0-1$ 気圧基準の流量に対する空間速度で 600 h^{-1} とする。

【0063】

反応器は、シェル側においては5段に分割され、それぞれの段を異なる温度で制御する。各段の反応温度は概ね $300-400$ とする。

30

【0064】

酸化反応塔を通過すると、塩化水素のうち約 85 mol\% が塩素に転化する。また、不純物として持ち込まれた一酸化炭素はすべて二酸化炭素に転化する。酸化反応塔出口における圧力は 240 kPaG である。

【0065】

<吸収工程>

塩素ガス生成工程において生成した塩素、水、未反応塩化水素および未反応酸素を主成分とするガスを、経路204を通り吸収塔103に導入し、経路216から吸収塔103に導入された水と接触させ、および、冷却することにより、塩化水素と水とを主成分とする溶液を回収し、塩素と未反応酸素とを主成分とするガスを得る。吸収塔103の塔頂から水 502 kg/h を供給し、未反応塩化水素をほぼ完全に塩酸として回収する。また、塩素水和物の析出を防止する機構として、供給する水の温度を調節する機構を設ける。塩化水素と水とを主成分とする回収溶液としては塩酸をそのまま回収する。吸収塔103の塔底から得られる塩酸水の濃度は 29 wt\% である。

40

【0066】

<乾燥工程>

上記の吸収工程の後、塩素と未反応酸素とを主成分とするガス中の水分を除去するための乾燥工程を設ける。乾燥剤として濃硫酸を用い、乾燥塔104の塔頂から 90 kg/h の濃硫酸を供給する。塩素と未反応酸素とを主成分とするガスを、経路205を通り乾燥塔104に導入し、該乾燥塔104内で、経路218から導入された濃硫酸と接触させる

50

。塩素と未反応酸素とを主成分とするガスに接触させられた硫酸は、廃硫酸として経路 219 から系外に排出される。なお硫酸の濃度は 98 質量%とする。塩素と未反応酸素とを主成分とするガスと硫酸との接触温度は 20 ~ 40 、圧力は 0.2 MPa に設定する。

【0067】

なお乾燥工程の直後で、ブリンクエリミネーターにより硫酸ミストを除去する。ここでのガス量は約 105 kmol/h であり、組成は、 O_2 : 25.6 vol%、 Cl_2 : 42.1 vol%、 CO_2 : 23.2 vol%、 N_2 : 8.4 vol%、Ar : 0.53 vol%、残りは不純物である。

【0068】

乾燥塔 104 を通過したガスに、食塩電解法で得た粗塩素ガスを合流させて混合ガスとする。粗塩素ガスの流量は 9 kmol/h であり、組成は、 O_2 : 0.3 vol%、 Cl_2 : 99 vol%、 CO_2 : 0.3 vol%、 N_2 : 0.2 vol%、Ar : 0.1 vol% である。

【0069】

< 精製工程 >

上記の混合ガスを、圧縮機にて 1000 kPaG まで圧縮し、冷却した後、塩素精製塔 106 に導入する。塩素精製塔 106 には、ステンレス製の不規則充填物（カスケードミニリングおよびポールリング）を理論段数 6 段の高さで充填する。なお理論段数は、たとえば、McChebe-Thiele（マッケープ・シーレ）の図解法を用いた数値計算により算出されることができる。塩素精製塔 106 の塔頂には、フロンを冷媒とする凝縮器を設置し、ここで -45 まで冷却されることにより混合ガスの凝縮液がすべて塩素精製塔 106 に還流されるようにする。

【0070】

また、塩素精製塔 106 の塔底には温水を熱源とするリボイラーを設置し、ここで塔底の温度を 38 に維持する。塔頂ガスはその一部をパージしてアルカリ除害塔にて残留塩素を処理するが、大部分はリサイクル酸素として酸化反応塔 102 に返送する。この際、リサイクル酸素を水洗し僅かな硫酸ミストを除去する。塩素精製塔 106 の塔底から、表 1 に示す成分からなる精製塩素約 50 kmol/h (Cl_2 : 99.9 vol% 以上、 O_2 : 50 volppm 以下、 CO_2 : 0.1 vol%、 N_2 : 50 volppm 以下、水素 50 volppm 以下) を得る。該精製塩素は、必要に応じて気化し、製品であるホスゲンの製造原料として使用され得る。

【0071】

【表 1】

	成分	計算値
実施例	塩素 (Cl_2)	99.9vol%以上
	酸素 (O_2)	50volppm 以下
	二酸化炭素 (CO_2)	0.1vol%
	窒素 (N_2)	50volppm 以下
	水素 (H_2)	50volppm 以下

【0072】

表 1 の結果より、本発明の方法によれば、外部から粗塩素ガスを導入しても高純度の精製塩素が得られることが分かる。特に酸素濃度については 50 volppm 以下と極めて低い。この結果から、本発明によれば、塩化水素から塩素への未転化、あるいは系外への塩素のパージによる塩素源の不足分を外部から導入した粗塩素ガスにより供給しつつ、充分に高純度の精製塩素が生成できるため、ホスゲンの製造における触媒活性低下が良好に防止できる精製塩素を収率良く低コストで得られることが分かる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 4 】

本発明によれば、酸素等の不純物の濃度の低い高純度の精製塩素を収率良く生成することにより、該精製塩素を原料とし、たとえばイソシアネート合成等に使用されるホスゲンをより高収率かつ低コストで製造することが可能である。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 5 】

【図 1】本発明におけるホスゲンの製造工程について説明する図である。

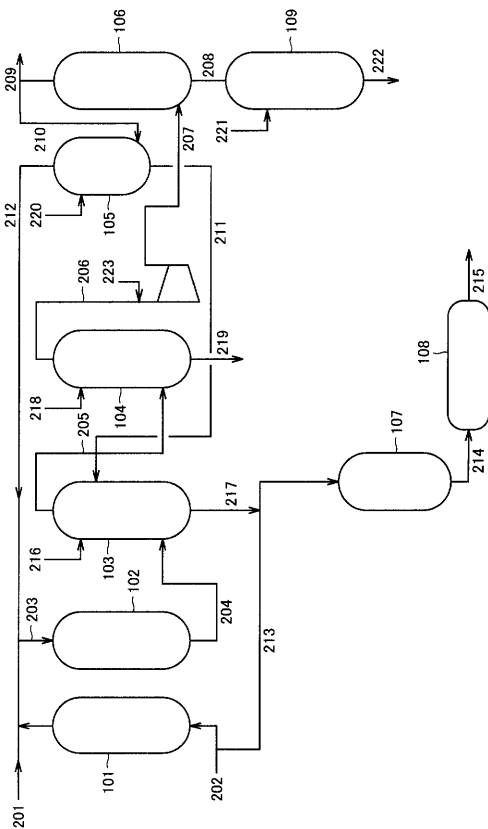
【符号の説明】

【 0 0 7 6 】

101 前処理塔、102 酸化反応塔、103 吸収塔、104 乾燥塔、105 洗浄塔、106 塩素精製塔、107 塩酸吸収塔、108 活性炭塔、109 ホスゲン化反応塔、201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223 経路。

20

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 森 康彦
愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内