

Chimia 52 (1998) 698–701
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
 ISSN 0009–4293

Production industrielle avec le phosgène



Roland Delseth*

Industrial Production with Phosgene

Abstract. Phosgene is a highly toxic substance. The industrial production using phosgene can be mastered as long as adequate measures regarding safety and environment protection are taken. The following requirement must be respected at all times: 'Any phosgene leaking out of the plant must be collected and destroyed'.

The present case study shows how this requirement is implemented at *Novartis Crop Protection Inc.* in Monthey by manufacturing and using phosgene in equipment considered intrinsically safe. Indeed, implementation of 'dynamic' reactors for the production of phosgene, manufacturing and delivering the phosgene just-in-time to the users, without intermediate storage, have made it possible to strongly reduce the quantities of phosgene contained in the plant. Furthermore, confinement in a double envelope of the phosgene production, supply and utilization equipment, makes it possible to collect any leakage with ultimate destruction of the phosgene in specific installations.

1. Introduction

Le phosgène ou chlorure de carbonyle est un gaz incolore dont le point de condensation se situe à +8° à pression normale. Il a été découvert par *J. Davy* en 1812.

Le phosgène se caractérise par de multiples possibilités d'utilisation dans la synthèse de produits intermédiaires dans différents domaines de la chimie.

Selon différentes sources [1][2], on peut estimer que la production industrielle mondiale de phosgène se situe entre 3 et 6

millions de tonnes par année. Environ 95% de cette quantité est utilisée principalement dans la production d'intermédiaires 'Isocyanates' pour la fabrication des 'Polyuréthanes' et dans une moindre mesure, pour la production de certains 'polycarbonates aromatiques'. Le 5% restant est utilisé dans la production d'intermédiaires pour la chimie fine.

Chez *Novartis Crop Protection* à Monthey, le phosgène est produit et utilisé dans la fabrication de substances chimiques pour la protection des plantes.

2. Toxicité du phosgène, normes de sécurité et de protection de l'environnement à respecter pour les installations de production ou d'utilisation du phosgène

2.1. Toxicité du phosgène

Le phosgène est un gaz hautement toxique. Cet effet toxique se manifeste particulièrement au niveau des poumons. Le phosgène réagit avec les enzymes présents dans les alvéoles pulmonaires et provoque des dégâts importants pouvant entraîner un oedème pulmonaire. La caractéristique du phosgène est que son effet d'intoxication peut se manifester seulement après un temps de latence de plusieurs heures (*fig. 1*).

A partir d'une concentration de phosgène dans l'air de plus de 3 ppm (3 ml gaz/m³ air), des dégâts irréversibles pour la santé peuvent déjà se manifester. Le décès de la personne peut survenir à partir d'une dose inhalée de 300 ppm/minute (dose létale L(CT) = concentration/temps).

Seuil olfactif	>	0.4 ppm
Identification de l'odeur	>	1.5 ppm
Irritation des yeux, nez, gorge et bronches	>	3 ppm
Début des atteintes aux poumons	>	30 ppm-min
Oedème pulmonaire	>	150 ppm-min
L(CT) 0	~	300 ppm-min
L(CT) 50	~	500 ppm-min
L(CT) 100	~	1300 ppm-min

Fig. 1. Effet de toxicité aiguë du phosgène [1–3]

*Correspondence: R. Delseth
Novartis Crop Protection Monthey SA
 Bât. 452
 CH-1870 Monthey
 Tel.: +41 24 475 27 13
 Fax: +41 24 475 24 89
 E-Mail: roland.delseth@cp.novartis.com

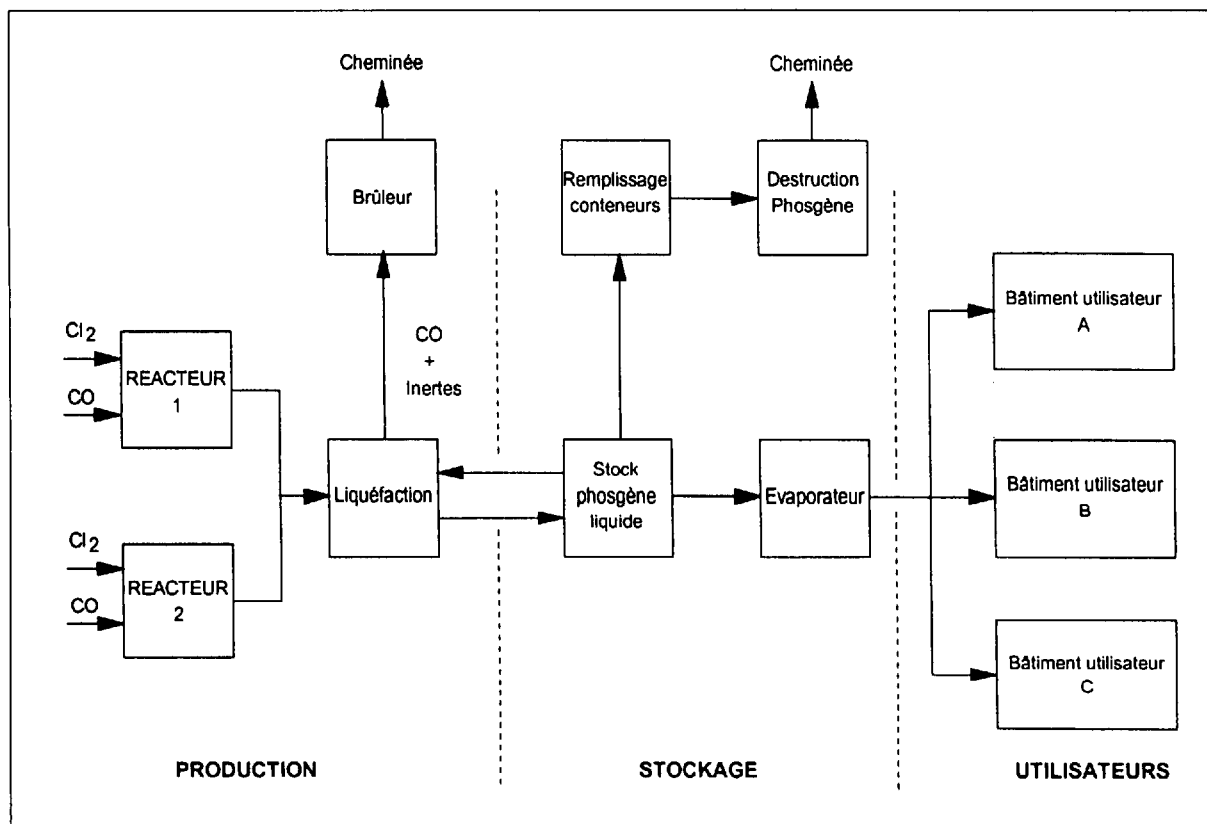


Fig. 2. Installation conventionnelle production phosgène

Au niveau de la toxicité chronique, la valeur limite moyenne d'exposition (VME), indiquant la concentration moyenne à ne pas dépasser dans l'air des postes de travail est de 0.02 ppm ou 0.08 mg/m³ de phosgène [4]. La VME se situe bien en dessous du seuil d'identification de l'odeur du phosgène qui est de 1.5 ppm.

2.2. Normes de protection de l'environnement

Selon l'Ordonnance sur la protection de l'air (OPAIR) [5], la concentration de phosgène dans les émissions ne doit pas dépasser 1 mg/m³ pour un débit massique égal ou supérieur à 10 grammes par heure.

De plus, la valeur limite d'immission (MIC) pour le phosgène est de 2.5 µg COCl₂/m³ ou 6 × 10⁻⁴ ppm [6].

2.3. Mesures à respecter dans les installations industrielles produisant ou utilisant le phosgène

A cause de la haute toxicité du phosgène, les installations de production, de transfert et d'utilisation industrielle du phosgène doivent être conçues de manière à répondre dans tous les cas aux normes de sécurité et d'environnement citées ci-dessus. De même, la protection de la santé des travailleurs sur le site industriel et de la population aux alentours doit toujours être assurée.

En général, lorsqu'on souhaite utiliser le phosgène dans la production industrielle, on le produit le plus près possible de son

lieu de consommation afin d'éviter tout transport de phosgène dans des conteneurs de gaz liquéfié. En effet, lors du remplissage, de la vidange, du transport et du stockage de phosgène sous forme de gaz liquéfié, la probabilité d'une fuite avec des conséquences graves augmente fortement. A l'heure actuelle, presque tous les producteurs de phosgène ont renoncé aux livraisons de phosgène à des tiers.

3. Production et utilisation du phosgène à l'échelle industrielle chez Novartis Crop Protection à Monthey

3.1. Production industrielle conventionnelle du phosgène (v. fig. 2)

Le phosgène est produit en faisant réagir du monoxyde de carbone (CO) et du Chlore (Cl₂) sur du charbon actif à une température en dessous de 200°. Le phosgène brut à la sortie du réacteur passe par une unité de liquéfaction. Les gaz non condensés (CO, inertes) sont détruits sur un brûleur.

Le phosgène liquide est ensuite stocké et évaporé selon la demande des utilisateurs. Le stockage du phosgène liquide est nécessaire par le fait que la demande des utilisateurs est très variable. Le réacteur conventionnel ne peut faire correspondre la production à ces besoins variables. Quelquefois on utilise également du phosgène sous forme de gaz liquéfié. Pour cette raison, on remplit des conteneurs dans une

unité spécifique à partir du stock de phosgène liquide.

3.2. Production de phosgène chez Novartis Crop Protection à Monthey

3.2.1. Installation conventionnelle

Chez Novartis Crop Protection à Monthey, anciennement Ciba-Geigy, on produit et utilise le phosgène depuis 1969. Dès cette date, le phosgène a été produit de manière conventionnelle comme décrit ci-dessus. A cette époque, le stock de phosgène liquide nécessaire pour les utilisateurs atteignait 25 000 kg.

Avec une telle quantité de phosgène, même si la probabilité d'une fuite était très faible, en cas de survenance de celle-ci, des conséquences graves pouvaient en résulter pour les travailleurs du site et la population des alentours.

Dans le courant des années 70, il a alors été décidé d'étudier la possibilité de réaliser une installation de production de phosgène plus moderne, qui permettrait de diminuer fortement la quantité de phosgène stockée et contenue dans les installations, avec l'exigence suivante: 'Tout phosgène qui pourrait s'échapper des installations doit pouvoir être capté et détruit'.

3.2.2. Développement d'un réacteur 'dynamique' de production phosgène

Dans la production chimique, le phosgène est en général utilisé sous forme gazeuse. A la fin des années 70, un team de Ciba-Geigy, dirigé par le Dr W. Regensass

[7][8] s'est alors posé la question: Peut-on envisager un concept de production dynamique de phosgène gazeux qui répondrait, avec le maximum de souplesse, à la demande de l'utilisateur? On pourrait alors supprimer complètement les installations de liquéfaction et de stockage du phosgène liquide, ainsi que le remplissage des conteneurs de phosgène.

Les travaux effectués par l'équipe du Dr W. Regenass ont connu un très grand succès. Ainsi, le concept d'un réacteur de

production dynamique de phosgène gazeux, à capacité variable, répondant 'just-in-time' à la demande en quantité et qualité des utilisateurs, a pu être développé, réalisé et piloté.

3.2.3. Nouvelle installation de production phosgène intrinsèquement sûre chez Novartis Crop Protection à Monthey

Le succès des travaux de conception du réacteur 'dynamique' de production phosgène a été un tournant pour la produc-

tion du phosgène à l'usine de Monthey. Un investissement avec mise en place de nouvelles installations a été rapidement réalisé. A partir de décembre 1984, la production du phosgène 'just-in-time' est devenue une réalité.

Elle peut être décrite de la manière suivante: (voir fig. 3, 4 et 5)

- La commande et la régulation de toutes les installations sont gérées par ordinateur avec les verrouillages de sécurité nécessaires.
- Toutes les installations pouvant contenir du phosgène, y compris la conduite de transfert du phosgène chez les utilisateurs, sont dans une double enveloppe balayée en continu avec de l'air. L'air de balayage est continuellement analysé pour détecter toute fuite de phosgène.
- L'air de balayage aboutit sur deux tours de lavages à NaOH 10% en série, pour la destruction du phosgène en cas de fuite. Les installations de destruction sont conçues pour être alimentées même en cas de panne d'énergie.

Le point essentiel de cette nouvelle installation de phosgène, par rapport à une installation conventionnelle, est la suppression complète du stockage, du handling et de l'évaporation du phosgène liquide.

Ainsi, la quantité totale de phosgène dans les installations, y compris la conduite de transfert chez les utilisateurs, est de 70 kg sous forme de gaz, contre 25 000 kg de phosgène liquide anciennement. De plus, ces 70 kg de phosgène sont confinés dans une double enveloppe et conduits sur les tours de lavages de sécurité où ils sont détruits.

Cette faible quantité de phosgène dans les installations a ainsi permis de diminuer d'une manière importante, non seulement la probabilité d'une fuite, mais également la gravité des conséquences si cette fuite survenait. Ainsi, les nouvelles installations de production peuvent être considérées comme intrinsèquement sûres.

3.3. Installations de production utilisant le phosgène

Les mêmes règles de sécurité et de protection de l'environnement doivent être appliquées aux installations de consommation du phosgène que pour celles de sa production.

Selon l'énergie dégagée lors de la réaction de phosgénation, on doit travailler en continu ou en semi-batch. Les plus grandes quantités de phosgène accumulées dans les installations se présentent en général dans les réactions en semi-batch.

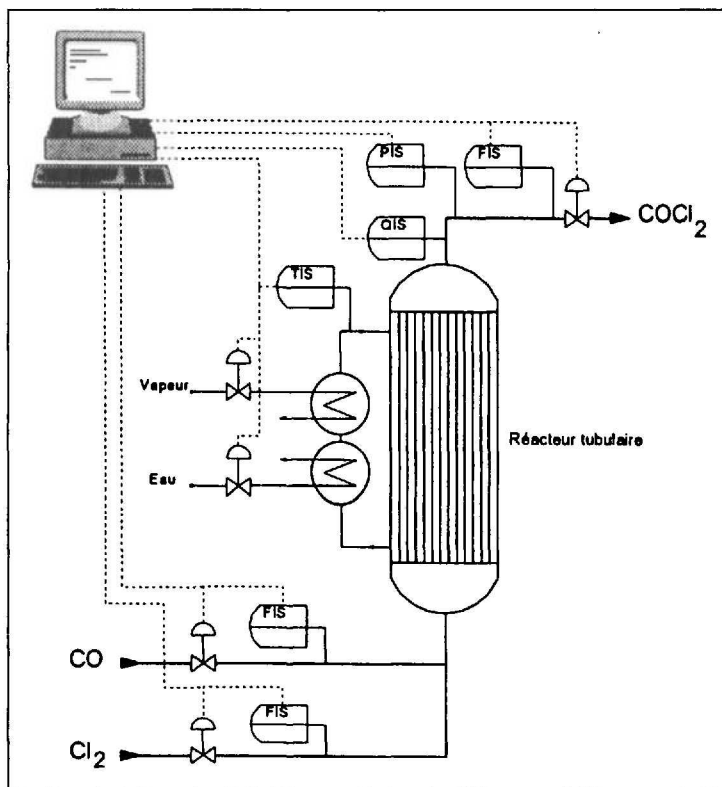


Fig. 3. Réacteur 'dynamique' de production phosgène

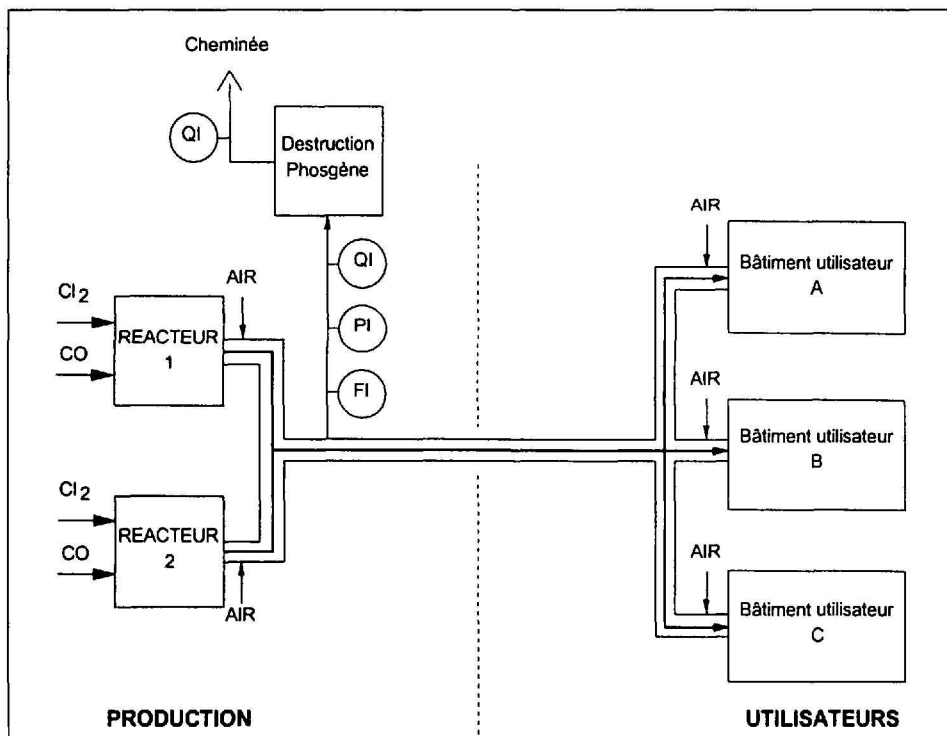


Fig. 4. Nouvelle installation production phosgène

Chez *Novartis Crop Protection* à *Monthey*, on effectue des réactions de phosgénéation dans des installations polyvalentes et les mesures de sécurité suivantes sont prises (voir *fig. 6*):

- Toutes les installations sont commandées à distance par ordinateur avec arrêts en cas de déviations des conditions normales.
- Tous les appareillages contenant du phosgène sont dans un confinement double enveloppe.
- L'air du confinement est analysé en continu pour détecter toute fuite éventuelle de phosgène.
- En cas de détection phosgène dans le confinement, la ventilation du confinement s'arrête et l'alimentation du phosgène est également interrompue.
- Le phosgène dans le confinement peut être détruit à l'aide de buses à l'ammoniac gazeux ou d'arrosage à l'ammoniac en solution dans H_2O . Les installations d'arrosage à l'ammoniac peuvent fonctionner manuellement en cas de panne d'énergie et sont enclenchables depuis l'extérieur du confinement. Les quantités d'ammoniac en réserve sont calculées de manière à pouvoir neutraliser tout le phosgène contenu dans les différents appareils.
- Les gaz de réaction de phosgénéation (CO_2 , HCl), contenant des quantités variables de phosgène, passent à travers une tour de lavage à $NaOH$ 10% dans H_2O pour destruction du phosgène et absorption de l' HCl et du CO_2 .
- A la sortie de la tour de lavage, les gaz résiduels sont brûlés dans un four de combustion pour détruire totalement le phosgène et le CO .
- En cas de panne du four de combustion, l'alimentation du phosgène est interrompue et le phosgène, l' HCl et le CO_2 résiduels sont absorbés sur une tour de lavage à $NaOH$ 10% dans H_2O . Cette tour de lavage peut être alimentée par gravité avec la solution $NaOH$ même en cas de panne d'énergie.

Grâce à la mise en place de toutes ces mesures, la probabilité d'un événement grave dans les installations d'utilisation du phosgène devient très faible.

4. Conclusion

La production industrielle avec le phosgène, gaz hautement toxique, peut être tout à fait maîtrisable au niveau sécurité et protection de l'environnement pour autant que l'on prenne les mesures adéquates pour le captage et la destruction de tout

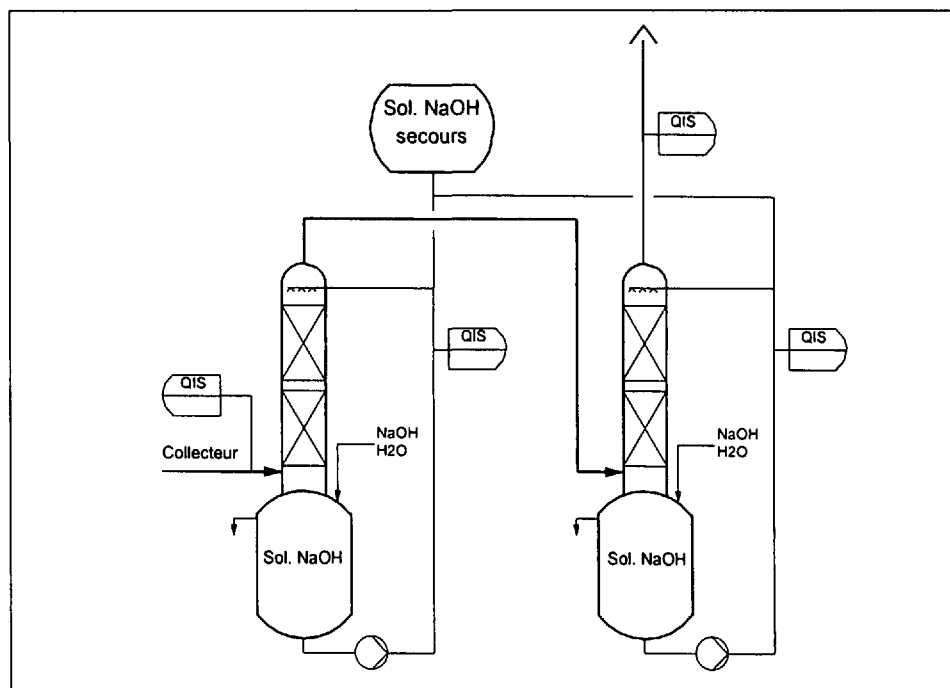


Fig. 5. Installation de destruction phosgène

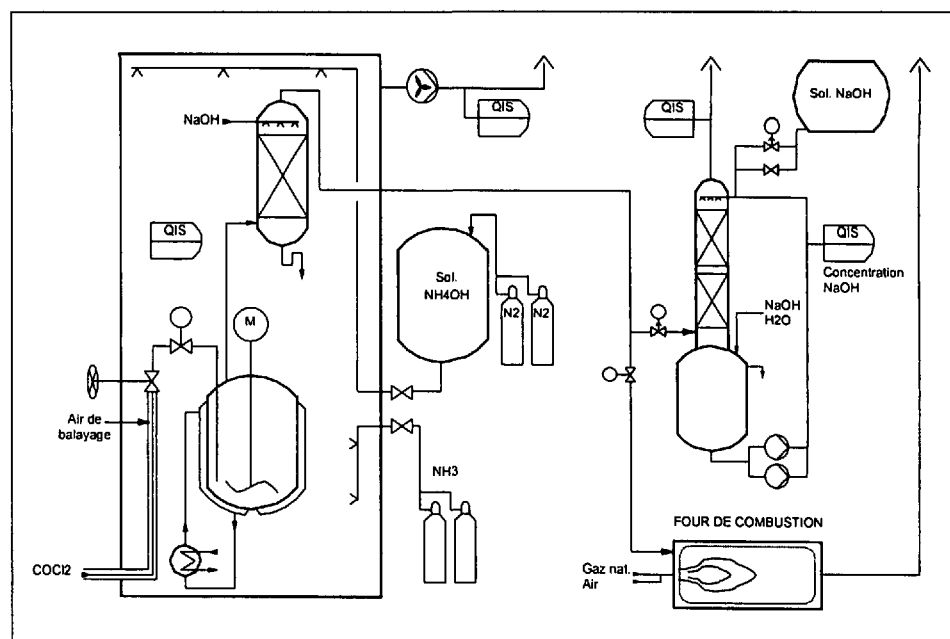


Fig. 6. Schéma d'installation utilisant le phosgène

phosgène qui pourrait s'échapper des installations.

Par la mise en place d'installations de production et d'utilisation 'just-in-time' du phosgène, les quantités de phosgène dans les appareils restent faibles. On diminue ainsi fortement non seulement la probabilité d'une fuite de phosgène, mais également la gravité des conséquences si celle-ci survient.

Reçu le 11 septembre 1998

- [1] W. Scheider, W. Diller, 'Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry', Vol. A19, p. 417-418.
 [2] J.P. Senet, Groupe SNPE, 'The Recent Ad-

vance in Phosgene Chemistry', p. 10-11, Imprimerie GPA Nanterre, décembre 1997.

- [3] 'Phosgen Merkblatt MO15', Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie, p. 10, Jedermann Verlag Heidelberg, octobre 1997.
 [4] 'SUVA Valeurs limites d'exposition aux postes de travail', Edition 1, 1997.
 [5] 'Ordonnance fédérale sur la protection de l'air', p. 18, Edition du 5 décembre 1996.
 [6] S.A. Cucinell, 'Review of Toxicity of Long Term Phosgen Exposure', Arch. environ. health, Vol. 28, mai 1974.
 [7] W. Regenass, U. Osterwalder, F. Brogli, 'Reactor Engineering for Inherent Safety', Inst. Chem. Eng. Symp. Series No. 87, p. 369-373, septembre 1984.
 [8] I. Stojanovic, 'Sicherer Umgang mit Phosgen', Chemie Technik 21, Jahrgang 1992, No. 2.