

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2008.08.28	(73) Titular(es): HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC 500 HUNTSMAN WAY SALT LAKE CITY, UT 84108 US
(30) Prioridade(s): 2007.09.19 EP 07116768	
(43) Data de publicação do pedido: 2010.07.07	
(45) Data e BPI da concessão: 2017.03.01 101/2017	(72) Inventor(es): ROBERT CARR BE JOHANNES LODEWIJK KOOLE BE WILLEM VAN DER BORDEN NL
	(74) Mandatário: ANTÓNIO INFANTE DA CÂMARA TRIGUEIROS DE ARAGÃO RUA DO PATROCÍNIO, Nº 94 1399-019 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE DI- E POLIAMINAS DAS SÉRIES DE DIFENILMETANO**

(57) Resumo:

PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE DI- E POLI(DIAMINODIFENILMETANO), COMPREENDENDO OS PASSOS DE (A) REAÇÃO DE ANILINA E FORMALDEÍDO NA PRESENÇA DE UM CATALISADOR ÁCIDO PARA PRODUZIR UMA MISTURA REACIONAL CONTENDO DI- E POLIAMINAS; (B) NEUTRALIZAÇÃO DA MISTURA REACIONAL CONTENDO DI- E POLIAMINAS; (C) SEPARAÇÃO DA MISTURA REACIONAL NEUTRALIZADA NUMA FASE ORGÂNICA CONTENDO DI- E POLIAMINAS E UMA FASE AQUOSA; (D) TRATAMENTO POSTERIOR DA FASE ORGÂNICA SEPARADA NO PASSO (C) POR (D1) LAVAGEM COM ÁGUA SEGUIDO POR (D2) SEPARAÇÃO DA MISTURA LAVADA PARA UMA FASE ORGÂNICA E UMA FASE AQUOSA E (D3) FRACIONAMENTO POSTERIOR DA FASE ORGÂNICA PARA PRODUZIR DI- E POLIAMINAS PURIFICADAS POR UM LADO, E ANILINA/ÁGUA POR OUTRO LADO; (E) TRATAMENTO POSTERIOR DA FASE AQUOSA SEPARADA NO PASSO (C) POR (E1) LAVAGEM COM ANILINA SEGUIDA POR (E2) SEPARAÇÃO DA MISTURA LAVADA NA FASE AQUOSA E UMA FASE ORGÂNICA E (E3) TRATAMENTO POSTERIOR DA FASE AQUOSA PARA REMOVER A ANILINA, DEIXANDO ASSIM UM FLUXO DE EFLUENTE; EM QUE A FASE DE SEPARAÇÃO NO PASSO (C) E/OU PASSO (D2) É FACILITADO, UTILIZANDO QUALQUER UM DOS SEGUINTE MÉTODOS, QUER POR SI SÓ OU EM COMBINAÇÃO COM UM OU MAIS DE OUTROS MÉTODOS: (A) REMOÇÃO DE ALGUMA DA AMINA AROMÁTICA DA MISTURA REACIONAL OBTIDA NO PASSO (B) OU FASE ORGÂNICA SEPARADA NO PASSO (C); (B) ADIÇÃO DE DI- OU POLIAMINA À FASE ORGÂNICA SEPARADA NO PASSO (C); (C) RETORNO DE ALGUMA DA FASE ORGÂNICA OBTIDA NO PASSO (D2) OU (D3) À MISTURA LAVADA NO PASSO (D1).

RESUMO

"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE DI- E POLIAMINAS DAS SÉRIES DE DIFENILMETANO"

Processo para a produção de di- e poli(diaminodifenilmetano), compreendendo os passos de (a) reação de anilina e formaldeído na presença de um catalisador ácido para produzir uma mistura reacional contendo di- e poliaminas; (b) neutralização da mistura reacional contendo di- e poliaminas; (c) separação da mistura reacional neutralizada numa fase orgânica contendo di- e poliaminas e uma fase aquosa; (d) tratamento posterior da fase orgânica separada no passo (c) por (d1) lavagem com água seguido por (d2) separação da mistura lavada para uma fase orgânica e uma fase aquosa e (d3) fracionamento posterior da fase orgânica para produzir di- e poliaminas purificadas por um lado, e anilina/água por outro lado; (e) tratamento posterior da fase aquosa separada no passo (c) por (e1) lavagem com anilina seguida por (e2) separação da mistura lavada na fase aquosa e uma fase orgânica e (e3) tratamento posterior da fase aquosa para remover a anilina, deixando assim um fluxo de efluente; em que a fase de separação no passo (c) e/ou passo (d2) é facilitado, utilizando qualquer um dos seguintes métodos, quer por si só ou em combinação com um ou mais de outros métodos: (A) remoção de alguma da amina aromática da mistura reacional obtida no passo (b) ou fase orgânica separada no passo (c); (B) adição de di- ou poliamina à fase orgânica separada no passo (c); (C) retorno de alguma da fase orgânica obtida no passo (d2) ou (d3) à mistura lavada no passo (d1).

DESCRIÇÃO

"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE DI- E POLIAMINAS DAS SÉRIES DE DIFENILMETANO"

Isómeros de diisocianato de metileno difenileno (MDI) e as misturas dos diisocianatos com os homólogos de peso molecular, superior conhecidos como poli-(di-isocianato de metileno difenileno) (a seguir PMDI), são amplamente utilizados como ligantes especiais para vários materiais compósitos, com poliaminas para as poliureias e, em conjunto com polióis de poliéter e poliéster, para formar a gama diversificada de materiais de poliuretano incluindo espumas reticuladas rígidas para isolamento, espumas flexíveis para assentos automóveis e móveis e como elastómeros e revestimentos. O isocianato por si só pode ser utilizado como o ligante para uma gama de outros materiais, tais como peças de madeira em várias formas e borrachas granuladas no fabrico de vários produtos compósitos. Os PMDI são convencionalmente produzidos por fosgenação da mistura de poliaminas correspondentes, conhecida como poli-(diaminodifenilmetano) (a seguir DADPM), formada a partir da condensação de anilina e formaldeído.

Os métodos que têm sido descritos para a produção de DADPM são numerosos e variados. A condensação de anilina e formaldeído (como a solução aquosa denominada formalina, como o formaldeído gasoso ou como o paraformaldeído sólido), pode ocorrer em condições neutras, básicas ou ácidas, embora a conversão através da mistura do produto de amina primária polimérica requerida,

requeira, invariavelmente, a utilização de espécies ácidas (ainda que, nas condições reacionais, possa ser necessária a sua presença nas suas formas de sal). A formalina pode ser utilizada como recebida ou pode ser depois concentrada por fracionamento, quer por destilação fracionada (por exemplo, documentos EP934922 e EP1063221) ou através de um processo à base de membrana (por exemplo, documentos US4067805 e EP652201). A fração mais diluída produzida nestes processos pode ser utilizada como tal ou pode ser eliminada.

A condensação de anilina com formaldeído sob condições neutras ou básicas produz o assim denominado condensado neutro, contendo N,N'-metilenodianilina (aminal) e, possivelmente, outros anilinoacetais. O condensado neutro é, depois, subsequentemente convertido em aminas secundárias e a mistura amina primária final, utilizando espécies ácidas. Têm sido descritas muitas formas de realização de tais processos, incluindo a separação opcional de água do condensado neutro e, opcionalmente, posterior secagem do condensado antes da adição de ácido (e. g., no documento US 2006/287555, onde o processamento de um sistema reacional multifases, criado após a adição do ácido, pode ser evitado através da produção de uma mistura reacional de composição definida, a seguir à remoção da água do composto aminal). Os catalisadores ácidos sólidos heterogéneos têm sido descritos (e. g., nos documentos US3362979, US4039580 e US4039581), como tendo uma gama de ácidos homogéneos e, predominantemente, ácidos minerais aquosos, especialmente ácido clorídrico aquoso. O cloridrato de anilina sólido (ver, e. g., documentos US4297294 e EP3303) e cloreto de hidrogénio gasoso (documento US3676497), também têm sido descritos.

Alternativamente, a condensação de anilina e formaldeído diretamente sob condições ácidas produz predominantemente aminas secundárias, que são posteriormente convertidas nas aminas primárias desejadas pelo catalisador já no local. Foram descritos vários ácidos homogêneos e, predominantemente, ácidos minerais aquosos, tal como ácido sulfúrico, mas o ácido clorídrico aquoso é, predominantemente, empregue para produção à escala comercial de DADPM. Pode ser, opcionalmente, adicionado um ácido extra, durante o processo. A técnica anterior extensiva existe em relação às formas e meios de preparação da reação, por exemplo, para manipular a composição da mistura final de poliamina ou para melhorar a economia do processo ou para superar os problemas de processamento.

A técnica anterior extensiva existe para separar a mistura reacional ácida em fases orgânica e aquosa, por adição de amina extra ou por utilização de água suficiente no processo ou por remoção de alguma água ou por adição de vários sais inorgânicos ou por adição de solventes orgânicos imiscíveis em água [hidrofóbicos] ou combinações destes passos de processamento (e. g., documentos EP31423, GB1450632, GB1567638, US3996283, US4094907, US4130588, US5196591, US5359141, US5679841, US5684180, US2006/287555). Os benefícios de tais variações de processo surgem porque, pelo menos, uma parte do catalisador ácido pode ser devolvida para o início da reação, diminuindo assim a utilização de catalisador. A composição da fase orgânica separada pode também ser assim manipulada de forma benéfica. No entanto, tais variações do processo adicionam complexidade extra significativa ao processo. Para o retorno do catalisador ácido, é necessário equipamento de processamento adicional, que deve ser resistente à corrosão, e o retorno do catalisador é inevitavelmente acompanhado por alguma reciclagem de componentes

de amina que devem ser compensados. Nos casos em que são empregues produtos químicos imiscíveis em água adicionais, tais como solventes de hidrocarbonetos clorados, fluxos de processo adicionais são também gerados, conduzindo inevitavelmente a uma maior complexidade do processo e do custo. Assim, tais métodos são raramente utilizados na prática para a produção comercial em larga escala de poliaminas poliaromáticas, tais como DADPM.

Alternativamente, o catalisador ácido pode ser neutralizado, em parte, durante o processo, de modo a conseguir uma melhoria reivindicada na cor dos poli-isocianatos derivados por fosgenação das poliaminas produzidas pelo método divulgado (documento US6031136). No final da reação, é adicionada mais base para completar a neutralização, após o que as fases orgânica e aquosa se separam, devido às diferenças de densidade, e podem ser processadas.

Apesar dos métodos variados e extensivos descritos na técnica anterior e acima resumidos, a produção comercial em larga escala de DADPM é efetuada predominantemente de acordo com os princípios gerais descritos abaixo. Assim, convencionalmente, no final da reação de anilina/formaldeído, o catalisador ácido é completamente neutralizado. Têm sido descritos muitos agentes de neutralização possíveis mas, tipicamente, é utilizado o hidróxido de sódio. A mistura resultante consiste, predominantemente, em anilina que não reagiu, a mistura complexa, que é o produto de poliamina, água e cloreto de sódio. As fases orgânica e aquosa (solução salina) separam-se devido às diferenças nas suas densidades.

A primeira fase orgânica separada é, subseqüentemente, lavada por adição, com mistura, de um fluxo aquoso quente, de um

modo preferido, água. A separação subsequente das fases produz um fluxo de solução salina fraca e uma segunda fase orgânica essencialmente livre de cloreto de sódio, a partir da qual a anilina que não reagiu e água são, subsequentemente, removidas por destilação fracionada (ver documento GB1517585). Este procedimento de processamento produz a mistura de poliaminas pretendida numa condição adequada para utilização subsequente. A primeira fase de solução salina separada irá conter anilina e irá, na prática, conter ainda algum DADPM. Assim, a adição com mistura de anilina adicional a esta fase de solução salina é, frequentemente, efetuada à escala industrial. A separação subsequente das fases produz um fluxo de solução salina contendo anilina, mas essencialmente, livre de DADPM e uma segunda fase orgânica consistindo predominantemente de anilina conjuntamente com o DADPM removido da primeira fase da solução salina. Muitos exemplos de variações no processo convencional compreendendo reações catalisadas por ácido, seguidas por neutralização com uma base e separação rápida das fases com base nas suas densidades relativas, estão descritas na técnica antecedente [ver, por exemplo, documentos US2006/094897, US2003/045745, US6031136 e as referências aí descritas].

A adição de solventes orgânicos, tais como hidrocarbonetos ou halo-hidrocarbonetos (tais como tolueno, xilenos, monoclorobenzeno, etc.) nas fases de processamento do processo, tem sido utilizada para melhorar a separação de fases orgânicas e aquosas (ver, e. g., documento DE 1569440), ou para melhorar a qualidade ou a composição da fase orgânica separada, por separação de uma camada de alcatrão (documento GB1192121). Do mesmo modo, a fase de solução salina aquosa separada pode, subsequentemente, ser extraída com solventes orgânicos, tais como benzeno ou tolueno [documentos JP04-154744, JP 004-026753],

mas a presença de tais produtos químicos resulta na geração de fluxos de processo adicionais, requer a separação e recuperação do solvente e, inevitavelmente, conduz a uma maior complexidade do processo e custo. Assim, tais métodos são raramente utilizados na prática para a produção comercial em larga escala de poliaminas poliaromáticas, tais como DADPM.

Convencionalmente, no final da reação de anilina/formaldeído, o catalisador ácido é neutralizado completamente sem a adição de outras substâncias [como mencionado no documento US2006/287555], i. e., a subsequente separação de fases ocorre exclusivamente com base nas diferenças de densidade.

Existem também processos semelhantes para a condensação de aminas aromáticas, outras que não anilina com formaldeído. As misturas de aminas aromáticas incluindo anilina, podem também ser condensadas com formaldeído. Estas também requerem reação com espécies ácidas e, quando esta está a utilizar ácidos minerais (tipicamente ácido clorídrico aquoso) e subsequente neutralização com base (tipicamente solução aquosa de hidróxido de sódio), em seguida, tais circunstâncias seguem claramente as técnicas e limitações do processo convencional de DADPM.

Assim, a descrição seguinte de um processo convencional com base na condensação de anilina com formaldeído (como formalina) com ácido clorídrico aquoso como o catalisador e hidróxido de sódio aquoso como o agente de neutralização, é proporcionada para maior clareza, mas é para ser entendida como não limitante do âmbito da invenção. A Figura 1 é também proporcionada para auxiliar a descrição, mas não é limitante em nenhuma forma. É também para ser entendido que variações à descrição seguinte e

os termos descritivos podem ser encontrados na prática, mas as principais etapas e operações são reconhecíveis pelos especialistas na técnica.

A anilina é misturada com ácido clorídrico aquoso. Subsequentemente, a formalina é adicionada sob condições controladas de temperatura e de mistura para produzir a mistura necessária de amins secundárias contendo várias amino-benzil-anilinas, limitando ao mesmo tempo a formação de impurezas bem conhecidas, tais como espécies N-metiladas, N-formilaminas, ácido fórmico e formatos e vários tipos das denominadas "quinazolininas", para níveis aceitavelmente baixos. A mistura reacional complexa é então aquecida para facilitar o rearranjo [a denominada "isomerização"] das amins secundárias nas amins primárias necessárias. As condições do processo e configurações do equipamento para a realização deste processo bem conhecido são muitas e variadas e incluem processos descontínuos, semi-descontínuos, semi-contínuo e contínuo, com variações nas temperaturas, pressões e gradientes de temperatura/pressão/tempo. Todas estas variações do processo, em conjunto com as variações do protocolo anilina-formaldeído-HCl e variações nos métodos da sua combinação (e. g., adições faseadas ou parciais de reagentes) conduz a muitas misturas possíveis de homólogos de amins primárias e isómeros, todos bem conhecidos para os especialistas na técnica, e são simplificadas para "Reatores" na Figura 1.

Quando a concentração das espécies do tipo amino-benzil-anilina é suficientemente baixa, tal como determinado por análise em linha ou fora de linha ou experiência operacional, a reação é considerada completa e a mistura ácida é neutralizada.

De acordo com a técnica antecedente, a neutralização é convencionalmente conduzida a temperaturas de, e. g., desde 90 a 100 °C (H. J. Twitchett, Chem. Soc. Rev. 3(2), 223 (1974)). Os hidróxidos dos elementos alcalinos e alcalino-terrosos são exemplos de bases adequadas. O NaOH aquoso é, de um modo preferido, utilizado e, opcionalmente, com a base inorgânica em excesso para garantir que não haja fluxos ácidos a passar para partes da instalação de produção não concebidas para suportar os efeitos corrosivos de tal material. A neutralização parcial faseada é também conhecida (documento US6673970).

Após a neutralização, a fase orgânica (predominantemente anilina e DADPM) e a fase aquosa (predominantemente solução de cloreto de sódio aquosa - a assim denominada solução salina) separam-se devido às diferenças de densidade no Separador Neutralizador, a fase de solução salina no fundo, devido à sua maior densidade. Na produção em larga escala, as fases separadas, passam por, tipicamente, fases de lavagem individuais tal como é geralmente preferido, para tentar uma separação suficiente numa única etapa e garantir que tanto o fluxo orgânico como o fluxo de solução salina aquosa vão para a frente no processo contendo quantidades mínimas da outra fase.

Assim, a camada orgânica é lavada na Máquina de Lavar de DADPM por adição de uma determinada quantidade e qualidade da água para remover espécies de sal residuais, tais como cloreto de sódio e hidróxido de sódio. Uma temperatura em excesso de, aproximadamente, 70 °C é necessária para superar o problema da formação do bem conhecido complexo de $[4,4'\text{-MDA}]_3\text{.NaCl}$ (documento GB1517585). As camadas orgânicas e aquosas separam-se no Separador de Processamento de DADPM devido à diferença de

densidade, a fase orgânica no fundo, devido à sua maior densidade. O fluxo de solução salina fraca, de densidade baixa, produzido irá, com certeza, conter algum nível de compostos orgânicos, dependendo das suas solubilidades e é assim tratado dentro do processo, tipicamente por adição a outro fluxo adequado. O fluxo orgânico é, depois, separado por fracionamento, tipicamente por destilação numa coluna de Decapante de DADPM, para produzir o produto de DADPM purificado pronto para ser utilizado como tal ou para a conversão na mistura de poliisocianatos correspondente, por fosgenação ou outros meios. O fluxo separado de, predominantemente, anilina e água, pode ser depois tratado e a anilina reciclada para o início do processo. As consequências de alimentação de anilina e água à frente na instalação de fosgenação são óbvias e bem conhecidas (ver, por exemplo, Ulrich em "Chemistry and Technology of Isocyanates", John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1996).

Da mesma forma, a fase de solução salina em bruto do Separador Neutralizador é lavada na Máquina de Lavar de Solução Salina por adição de um solvente orgânico, de modo a remover espécies orgânicas residuais. Pode ser utilizado qualquer solvente adequado, por exemplo tolueno, monoclorobenzeno ou outro hidrocarboneto adequado. No entanto, a utilização de anilina como o solvente de lavagem obvia a necessidade de utilização de uma substância química extra no processo de produção. Uma temperatura em excesso de aproximadamente 70 °C é necessária para superar o problema da formação do bem conhecido complexo de $[4,4'\text{-MDA}]_3\text{.NaCl}$. Opcionalmente, o fluxo aquoso do Separador de Processamento de DADPM, contendo predominantemente água, anilina e uma quantidade relativamente pequena de cloreto de sódio, pode ser adicionado aqui. As camadas orgânicas e

aquosas separam-se no Separador de Processamento de Solução Salina, devido às diferenças de densidades, a fase de solução salina no fundo, devido à sua maior densidade. A solução salina lavada irá conter o solvente de lavagem no seu nível de solubilidade e, assim, deverá ser adicionalmente tratada, tipicamente por destilação fracionada para remover o solvente e, quando este é anilina, numa unidade de destilação fracionada conhecida como o Decapante de Solução Salina de Amina. A destilação fracionada pode, opcionalmente, ser efetuada com injeção de vapor associado (arrastamento com vapor). Parte da água também é removida simultaneamente da solução salina. O fluxo de solvente destilado pode ser depois tratado noutras partes do processo e, se o solvente for anilina, pode ser reciclado para o início do processo. A solução salina pode ser depois tratada, por exemplo por bio-tratamento, para reduzir os níveis de contaminantes orgânicos para níveis muito baixos para a descarga subsequente, por exemplo, para o mar. A anilina utilizada para a lavagem deixa o Separador de Processamento de Solução Salina contendo quantidades mais pequenas de DADPM e saturado com água, tornando-o particularmente adequado como o absorvente ou parte do absorvente para o HCl gasoso, se este é para ser utilizado no processo, tal como exemplificado no documento W02007/065767.

O metanol, tipicamente presente na formalina original, segue geralmente a fase aquosa nas várias separações. Uma forma de lidar com esta impureza é no Decapante de Solução Salina de Amina, onde é vaporizado e, assim, faz parte, predominantemente, do fluxo anilina-água. Outras impurezas orgânicas voláteis, por exemplo, ciclo-hexanol, ciclo-hexilamina, dicitclo-hexilamina, concentram-se também neste fluxo. O fracionamento deste fluxo, opcionalmente por destilação fracionada, por exemplo, numa

denominada "Coluna de Metanol", produz um fluxo de anilina-água que pode ser reciclado para o processo e um fluxo de resíduos de metanol e outras impurezas que podem ser escoados, opcionalmente, por incineração. Este fluxo também pode conter uma quantidade significativa de água que é, assim, uma via alternativa para a água sair do processo de DADPM em comparação com o fluxo de solução salina final.

Uma outra opção é fracionar depois o fluxo de metanol-água, opcionalmente, através de um processo à base de membrana, tal como pervaporação, num fluxo rico em água e um fluxo rico em metanol que contém a maior parte das outras impurezas orgânicas. O fluxo rico em água é, assim, significativamente reduzido no conteúdo em matéria orgânica e pode ser despejado diretamente no efluente final ou tratado depois, enquanto o fluxo rico em metanol é significativamente reduzido em água e, assim, pode ser incinerado de forma mais barata.

Assim, os dois principais fluxos que saem da instalação são o fluxo de produto de DADPM e o fluxo de solução salina limpo. Os vários fluxos contendo anilina e água, para além de outros componentes, tais como DADPM, cloreto de sódio, hidróxido de sódio e várias impurezas, podem ser tratados individualmente ou combinados de várias maneiras conhecidas pelos especialistas na técnica, para permitir que a anilina seja reciclada para o início do processo através de custo eficaz. A anilina de reciclagem pode, opcionalmente, conter água e DADPM e impurezas a níveis suficientemente baixos para não influenciar negativamente no processo de produção principal. Podem também ser gerado um fluxo de purga de impurezas (tais como, por exemplo, metanol, ciclo-hexanol, ciclo-hexilamina, etc.).

O processo e configurações de equipamentos para todos estes denominados processos de processamento são muitos e variados e são bem conhecidos pelos especialistas na técnica. Por exemplo, cada uma das operações de mistura e de separação associadas pode estar em recipientes separados ou podem estar dentro de uma única unidade. As densidades dos vários fluxos podem ser monitorizadas por medidores de densidade em linha de várias configurações ou podem ser calculadas com base na composição prevista e na temperatura do fluxo medida.

Pode ser verificado, a partir da descrição acima, que são cruciais para as fases de processamento da produção comercial de DADPM, as várias separações de fase orgânica/aquosa e que estas são, convencionalmente, baseadas nas diferenças de densidade.

As densidades das fases orgânica e de solução salina dependem das proporções de anilina, formaldeído, HCl e de NaOH utilizadas, da quantidade de água presente (dependente das concentrações de todos os reagentes aquosos e a água produzida pela condensação de anilina e formaldeído) e das temperaturas de funcionamento. Nas etapas de lavagem, os fatores adicionais que influenciam as densidades das fases orgânica e aquosa são as quantidades relativas dos fluxos de lavagem. É para ser entendido que a presença de impurezas em qualquer um dos reagentes, misturas reacionais ou de outros fluxos de processamento, por exemplo, metanol, ciclo-hexanol, ciclo-hexano, pode influenciar as separações de densidade, mas tais variações não estão aqui explicitamente descritas.

Podem ser encontrados problemas operacionais nas várias etapas de separação de fases do processo, quando as densidades das fases orgânica e aquosa se tornam semelhantes, de tal modo

que as fases não se separam ou não se separam numa escala de tempo que é comercialmente viável.

Por exemplo, quando se aumenta a proporção de anilina para formaldeído, de modo a produzir uma mistura de DADPM polimérico com menos componentes de elevado peso molecular e mais componentes de diamina, tal como é bem conhecido na técnica, a fase orgânica resultante terá densidade mais baixa do que quando se produz DADPM com uma proporção de anilina para formaldeído inferior, de modo a que a diferença de densidade no separador de processamento de DADPM entre a fase orgânica e a solução salina fraca, será diminuída. Assim, haverá uma limitação no protocolo que pode ser utilizado e, deste modo, na composição de DADPM polimérico que pode ser pretendido ser produzido.

Como descrito acima, as condições exatas onde os problemas começam a surgir durante a produção à escala industrial de DADPM, são dependentes de muitos fatores, mas a tendência para o aumento na dificuldade de separação de fases torna-se cada vez mais evidente à medida que a proporção de anilina para formaldeído é aumentada acima de cerca de 7 para 1. O DADPM produzido a partir de tal protocolo de proporção anilina/formol elevada, teria tipicamente um conteúdo de diamina ou mais do que 75% em peso.

É para ser entendido que estas dificuldades de separação poderão ocorrer em qualquer um dos separadores, quer individualmente ou simultaneamente em mais do que um separador e serão específicas para a combinação exata de fatores (proporção anilina/formaldeído/ácido, força de formalina, força do ácido, temperaturas de fluxo, volume e composição de vários fluxos no âmbito do processo e, assim, a conceção global do processo

total, etc.) e, assim, que o objetivo da presente invenção é proporcionar meios para superar os problemas de diferenças de densidade insuficientes para separar fases aquosas e orgânicas na produção à escala industrial de DADPM. A manipulação da diferença de densidades entre as fases aquosa e orgânica não pode ser superada com alterações significativas nas temperaturas das fases sem atrair custos adicionais significativos em termos de consumo de energia e outros problemas, tais como o aumento da solubilidade mútua das fases uma na outra, a temperaturas superiores e o problema da formação de sólidos de $[4,4'\text{-MDA}]_3\text{.NaCl}$ a temperaturas inferiores.

O documento US2007/0179317 explica que a separação da mistura reacional neutralizada pode ser suportada pela adição de anilina e/ou água. No entanto, existem algumas limitações graves inerentes a uma tal abordagem: -

Quando se aumenta a proporção de anilina para formaldeído de tal modo que a fase orgânica resultante terá densidade inferior tal que a diferença de densidades no separador de processamento de DADPM entre a fase orgânica e a solução salina fraca será diminuída, a adição de anilina adicional exacerba o problema no separador de processamento de DADPM e irá aumentar a carga sobre a Máquina de Lavar de DADPM e separadores de processamento de DADPM e aumentar a quantidade de anilina que têm de ser removida do produto de DADPM, aumentando assim o capital e os custos operacionais da instalação de produção.

Quando se aumenta a proporção de anilina para formaldeído deste modo, a fase orgânica resultante terá uma densidade inferior, tal que a diferença de densidade no separador de processamento de DADPM, entre a fase orgânica e a solução salina

fraca será reduzida, a adição de água extra não ajuda a separação de fases, mas resulta num volume total maior de efluente para se.

Assim, é um objetivo da presente invenção proporcionar um processo economicamente benéfico para superar os problemas de diferença de densidades insuficiente para separar as fases aquosa e orgânica na produção à escala industrial de DADPM, especialmente quando se opera processos de DADPM de protocolo de anilina/formaldeído elevado.

Foi agora verificado, de uma forma surpreendente, que o objetivo da presente invenção pode ser proporcionado através da modificação da densidade da fase orgânica, sem recorrer à utilização ou formação de quaisquer produtos químicos ou misturas de produtos químicos adicionais, para além dos que estão presentes como produtos do processo convencional de DADPM, nem através de qualquer meio que transmita os outros problemas para o processo de produção global, como é o caso com a técnica anterior acima descrita. Por conseguinte, a presente invenção está relacionada com um processo para a produção de poliaminas aromáticas, compreendendo os passos de

(a) reação da anilina e formaldeído na presença de um catalisador ácido para produzir uma mistura reacional contendo di- e poliaminas;

(b) neutralização da mistura reacional contendo di- e poliaminas;

(c) separação da mistura reacional neutralizada numa fase orgânica contendo di- e poliaminas e uma fase aquosa;

(d) tratamento da fase orgânica separada no passo (c) pela

(d1) lavagem com água ou outro solvente seguido pela

(d2) separação da mistura lavada para uma fase orgânica e uma fase aquosa e

(d3) fracionamento posterior da fase orgânica para produzir di- e poliaminas purificadas por um lado, e anilina/água por outro lado;

caracterizado por o processo compreender ainda a adição de di- e/ou poliamina para a fase orgânica separada no passo (c)

em que a proporção molar de anilina para formaldeído é de, pelo menos, 7 para 1,

e em que a poliamina aromática é di- e poli(diaminodifenilmetano).

De acordo com a presente invenção, a densidade da fase orgânica é modificada utilizando

(a) adição de uma quantidade adequada de material de poliamina ou uma solução concentrada de poliamina, como exemplificado de seguida no Método 3 abaixo;

(b) além de (a), remoção de alguma da anilina da mistura reacional neutralizada, como exemplificado de seguida nos Métodos 1 e 2 abaixo;

(c) além de (a), retorno de uma parte do produto de poliamina para o processo, como exemplificado de seguida no Método 4 abaixo.

Breve descrição das figuras:

A Figura 1 é uma representação esquemática de um processo convencional para a preparação de DADPM.

A Figura 2 é uma representação esquemática de um processo de DADPM com manipulação de densidade da fase orgânica utilizando o Método 1.

A Figura 3 é uma representação esquemática de um processo de DADPM com manipulação de densidade da fase orgânica utilizando o Método 2.

A Figura 4 é uma representação esquemática de um processo de DADPM com manipulação de densidade da fase orgânica utilizando o Método 3.

A Figura 5 é uma representação esquemática de um processo de DADPM com manipulação de densidade da fase orgânica utilizando o Método 4.

A Figura 6 é uma representação esquemática de um processo de DADPM com manipulação de densidade da fase orgânica utilizando uma combinação de métodos.

A Figura 7 é uma representação esquemática de um processo de DADPM com manipulação da densidade da fase orgânica, utilizando uma combinação de métodos.

As várias formas de realização são descritas a seguir e com referência às figuras esquemáticas proporcionadas. Os métodos de modificação da densidade da fase aquosa são também possíveis (como descrito no pedido do titular da patente co-pendente à mesma data) e podem ser utilizados em combinação com os métodos presentemente reivindicados de modificação da densidade da fase orgânica. As diferentes formas de realização e métodos adicionais são referidos como Métodos numerados (Método 1, Método 2, etc.).

Método 1: A densidade de fase orgânica pode ser aumentada por remoção de alguma da anilina a partir da mistura reacional neutralizada por fracionamento, de um modo preferido, por evaporação a partir do Neutralizador (Figura 2), assegurando assim um funcionamento correto do Separador de Processamento de DADPM. É também removida parte desta água. O calor da energia de neutralização pode proporcionar todos ou alguns dos requisitos de energia para este processo. Pode ser acrescentado calor adicional através de qualquer meio adequado. As condições exatas para o funcionamento do Neutralizador podem ser determinadas pelos especialistas na técnica, mas podem ser a, aproximadamente, 100 °C e à pressão atmosférica, ou podem ser a temperaturas e pressões mais elevadas.

Método 2: Remoção por fracionamento, opcionalmente através de destilação fracionada (por exemplo, por evaporação num denominado Evaporador de Anilina), de alguma da anilina da fase orgânica em bruto, aumentando assim a sua densidade, após a separação da mistura reacional orgânica neutralizada em bruto, no Separador Neutralizador, antes da lavagem,

garantindo assim a operação correta do Separador de Processamento de DADPM (Figura 3).

Método 3: A densidade da fase orgânica no processo pode ser aumentada por adição de uma quantidade adequada de DADPM sólido ou uma solução concentrada de DADPM em anilina, opcionalmente a uma temperatura controlada e com mistura, a um ponto adequado no processo, por exemplo antes do Separador de Processamento de DADPM, por exemplo por adição à Máquina de Lavar de DADPM (Figura 4), assegurando assim um funcionamento correto do Separador de Processamento de DADPM.

Método 4: Retorno de parte do DADPM para o processo, aumentando assim a densidade de fluxos de fase orgânica subsequentes contendo, predominantemente, anilina e DADPM, de um modo preferido, antes da separação da mistura reacional orgânica e a solução salina fraca, por exemplo, por adição à Máquina de Lavar de DADPM (Figura 5), assegurando assim um funcionamento correto do Separador de Processamento de DADPM. O DADPM que é devolvido é mais denso do que o fluxo de fase orgânica da mistura reacional neutralizada, devido à remoção de anilina através do Decapante DADPM.

A combinação destes métodos incluem: -

Exemplo de Combinação A [Método 5]: Retorno de parte do DADPM para o processo, aumentando assim a densidade dos fluxos de fase orgânica subsequentes contendo, predominantemente, anilina e DADPM, de um modo preferido, antes da separação da mistura reacional orgânica e a solução salina fraca, por

exemplo, por adição à Máquina de Lavar de DADPM (Figura 6), assegurando assim um funcionamento correto do Separador de Processamento de DADPM, em que a concentração de DADPM foi aumentada por fracionamento de um fluxo de anilina/DADPM mais diluído, opcionalmente, por um processo de fracionamento com base em membrana.

Exemplo de Combinação B [Método 6]: Retorno de parte do DADPM para o processo, aumentando assim a densidade dos fluxos de fase orgânica subsequentes, contendo predominantemente anilina e DADPM, de um modo preferido, antes da separação da mistura reacional orgânica e da solução salina fraca, por exemplo, por adição à Máquina de Lavar de DADPM (Figura 7), assegurando assim um funcionamento correto do Separador de Processamento de DADPM, em que a concentração de DADPM foi aumentada por fracionamento de um fluxo mais diluído de anilina/DADPM, opcionalmente por processos de destilação/evaporação fracionada.

Exemplos de tais variantes incluem, mas não estão limitados ao retorno de vários fluxos para partes do processo, outras que não as mencionadas especificamente, por exemplo, para linhas de ligação a recipientes em vez de recipientes a si mesmos e utilização de dispositivos de mistura adicionais, tais como misturadores dinâmicos ou estáticos, onde é considerado ser vantajoso pelos especialistas na técnica. As variações para as formas de realização do processo da presente invenção e o seu funcionamento também podem ser entendidos existir na fase de arranque ou paragem da instalação de DADPM ou quando a instalação é mantida num denominado "modo de espera" durante interrupções de produção de curto prazo.

Outras diferenças para as especificidades da descrição dada acima ocorrem quando o processo de produção de DADPM inclui a utilização de cloreto de hidrogénio gasoso de qualquer fonte, em vez de, ou em combinação com a utilização de ácido clorídrico aquoso e, quando são utilizadas diferentes concentrações e qualidades de anilina e formalina. Descrições mais detalhadas de formas de realização principais da presente invenção e os outros métodos são descritos a seguir e com referência às figuras esquemáticas proporcionadas.

A produção de DADPM utilizando protocolos com uma proporção de anilina para formaldeído superior, de modo a produzir uma mistura polimérica de DADPM com mais diamina e menos componentes de peso molecular mais elevado, resulta na fase orgânica neutralizada contendo quantidades significativas de anilina que não reagiu. A diferença na densidade entre tal fase orgânica e a solução salina fraca produzida por lavagem da fase orgânica em bruto do Separador Neutralizador, pode ser suficientemente pequena para provocar problemas de separação sob as condições normais de produção à escala comercial.

Método 1: Esta limitação pode ser superada, facilitando assim a produção desejada, através da remoção de alguma da anilina, de um modo preferido, na forma de vapor, a partir do Neutralizador (Figura 2). Isto pode ser efetuado através de simples ventilação do vapor a partir do Neutralizador, através de uma linha para outra parte adequada do processo ou calor adicional pode ser acrescentado à mistura neutralizada através da circulação da mistura ou parte da mistura através de um re-ebulidor. Também é normalmente removida uma parte da água com a anilina. O fluxo de

água/anilina pode ser combinado com outros fluxos semelhantes noutras partes da instalação.

Método 2: A densidade da fase orgânica que entra na secção de lavagem de DADPM pode ser aumentada através da remoção de alguma da anilina, de um modo preferido, na forma de vapor após a separação da mistura reacional neutralizada em fases orgânica e aquosa separadas. Isto pode ser efetuado através de evaporação antes de entrar na Máquina de Lavar de DADPM (Figura 3). Normalmente, é também removida uma parte da água com a anilina. O fluxo de água/anilina pode ser combinado com outros fluxos semelhantes noutras partes da instalação.

Método 3: A densidade da fase orgânica que entra na secção de lavagem de DADPM pode ser aumentada pela adição de parte de DADPM, opcionalmente como uma solução concentrada em anilina, opcionalmente após separação da mistura reacional neutralizada em fases orgânica e aquosa separadas (Figura 4). O DADPM pode ser originado a partir do armazenamento ou de outra instalação de produção e pode ser da mesma composição, essencialmente, a mesma composição ou uma composição diferente daquela que está a ser produzida no processo ao qual está a ser adicionado.

Método 4: A densidade da fase orgânica que entra na secção de lavagem de DADPM pode ser aumentada pela adição de parte de DADPM opcionalmente após separação da mistura reacional neutralizada, nas fases orgânica e aquosa separadas (Figura 5). O DADPM a ser adicionado é reciclado de dentro do processo e tem uma densidade mais elevada do que a fase orgânica à qual está a ser adicionado, porque a anilina foi

removida, de um modo preferido, por destilação fracionada no Decapante de DADPM.

Método 5: A densidade da fase orgânica que entra na secção da lavagem de DADPM pode ser aumentada por remoção de alguma da anilina e adicionando parte do DADPM reciclado a partir do processo, opcionalmente, após separação da mistura reacional neutralizada em fases aquosa e orgânica separadas (Figura 6). Os passos de remoção da anilina podem, opcionalmente, ser efetuados através de processos baseados na utilização de uma ou mais membranas semi-permeáveis de vários tipos (polimérica, cerâmica, compósitos, etc.) que também podem remover parte da água e, possivelmente, quantidades mais pequenas de compostos de poliamina poliaromáticos de baixo peso molecular.

Método 6: A densidade da fase orgânica que entra na secção de lavagem de DADPM pode ser aumentada por remoção de alguma da anilina e, opcionalmente, por adição de DADPM após a separação da mistura reacional neutralizada em fases orgânica e aquosa separadas (Figura 7). A anilina pode ser removida, por exemplo, na forma de vapor do Neutralizador e/ou através de evaporação antes de entrar na Máquina de Lavar de DADPM. O DADPM a ser adicionado pode ser reciclado do processo e tem uma densidade mais elevada do que a fase orgânica à qual está a ser adicionado, porque a anilina foi removida, opcionalmente por destilação fracionada, no Decapante de DADPM.

Os passos do processo descritos para produzir o DADPM podem ser seguidos pelos passos que se seguem de modo a preparar o PMDI:

(I) dissolver o DADPM processado em solvente, tipicamente clorobenzeno, e reagir com fosgênio, também opcionalmente na presença de solvente, para produzir PMDI;

(II) processar e separar através de métodos conhecidos, o produto de PMDI na gama de isómeros de di-isocianato e misturas de PMDI.

A reação de fosgenação pode ser efetuada por qualquer uma das muitas e bem conhecidas variações descritas na técnica anterior.

Por exemplo, o DADPM pode ser dissolvido em clorobenzeno a um nível de, tipicamente, 10 a 60% em peso, de um modo preferido, 20 a 40% em peso, sendo a solução resultante, em seguida, introduzida em recipientes de reação, tipicamente através de dispositivos de mistura especiais, através dos quais a mistura de amina é cuidadosamente e intimamente misturada com fosgênio, também opcionalmente em solução, de um modo preferido, no mesmo solvente que o DADPM.

A temperatura da reação nesta etapa está, tipicamente, na gama de 50 a 150 °C, de um modo preferido, 75 a 95 °C. O produto desta etapa da reação inicial pode ser processado imediatamente ou pode haver reação adicional, opcionalmente em recipientes de reação adicionais, incluindo opcionalmente a adição de fosgênio, para posterior digestão dos intermediários de reação e/ou subprodutos. São conhecidas na técnica anterior muitas variações de pressão e temperatura e podem ser empregues muitas variações no equipamento de processo.

Após a conclusão da reação de fosgenação, o produto de MDI em bruto pode ser separado do excesso de fosgênio, produto de HCl e solvente de reação, através de qualquer meio conhecido pelos especialistas na técnica, tipicamente por destilação, e submetido a processamento posterior, tal como o bem estabelecido craqueamento térmico de compostos de impurezas, conhecido como "descloração". A mistura de isómeros de di-isocianato e homólogos PMDI pode ser utilizada como tal ou ainda mais refinada para se obter uma variedade de di-isocianato ou produtos MDI poliméricos, tipicamente por destilação fracionada ou por cristalização fracionada. Todos estes passos do processo podem ser efetuados em modos descontínuo, contínuo ou semi-contínuo.

EXEMPLOS

Exemplo de referência - processo convencional

Num reator descontínuo agitado, foram adicionados 132 g de ácido clorídrico aquoso a 30,7% a 609 g de anilina a 99,9% de pureza e a temperatura foi controlada a 50 °C. Foram depois adicionados 204 g de formalina a 47% durante 30 minutos, controlando a temperatura no intervalo de 50 - 65 °C. [protocolo de An/F/HCl a 2,05/1/0,35 molar]. A mistura foi isomerizada durante 170 minutos, tempo durante o qual a temperatura foi aumentada para 137 °C. Isto foi seguido por neutralização com 92 g de NaOH a 50,4% (= 5% em excesso) a uma temperatura de 95 °C, a mistura separou-se numa fase orgânica e aquosa (sendo a fase orgânica a camada superior). A fase orgânica separada (695 g) foi lavada com 104 g de água a 95 °C após o que a mistura se separou facilmente nas fases orgânica e aquosa (sendo

a fase orgânica a camada inferior). A fase orgânica (716 g) foi processada depois por destilação para remover a anilina.

A fase aquosa separada (83 g) foi adicionada à fase aquosa (344 g) a partir do separador neutralizador e lavada com anilina (142 g). A mistura separou-se facilmente nas fases orgânica e aquosa (sendo a fase orgânica a camada superior). As fases orgânica e de solução salina separadas poderão, depois, ser tratadas seguindo os princípios descritos no texto.

Exemplo Comparativo 1 - processo de anilina elevada

Num reator descontínuo agitado, 75 g de ácido clorídrico aquoso a 30,7% foram adicionados a 823 g de anilina a 99,9% de pureza e a temperatura foi controlada a 50 °C. Foram depois adicionados 66 g de formalina a 44% ao longo de 30 minutos, controlando a temperatura no intervalo de 50 - 65 °C. [protocolo de An/F/HCl a 8,00/1/0,5 molar]. A mistura foi isomerizada durante 170 minutos, tempo durante o qual a temperatura foi aumentada para 137 °C. Isto foi seguido por neutralização com 47 g de NaOH a 50,4% (= 5% em excesso) a uma temperatura de 95 °C, resultando numa mistura que se separou nas fases orgânica e aquosa (sendo a fase orgânica a camada superior).

A tentativa de lavar a fase orgânica separada (884 g) com 130 g de água a 95 °C para remover o sal residual, resultou numa mistura que não levou prontamente à separação de fases.

Exemplo 1 - processo de anilina elevada mais uma forma de realização da presente invenção

1014 g da mistura de não-separação resultante da preparação e da lavagem de DADPM com água, como descrito no Exemplo Comparativo 1 acima, foram tratados por adição de 48 g de um DADPM polimérico diferente [composição = 61,4% em peso de diaminas, 23,8% em peso de triaminas, 9,1% em peso de tetraminas, 5,7% em peso de poliaminas]. Isto resultou na separação de uma fase orgânica e uma fase aquosa contendo sal (sendo a fase orgânica a camada inferior). As fases separadas poderão depois ser tratadas seguindo os princípios descritos no texto. Verificou-se que o DADPM final tinha a seguinte composição: 82,0% em peso de diaminas, 13,2% em peso de triaminas, 3,1% em peso de tetraminas, 1,7% em peso de poliaminas.

Lisboa, 11 de maio de 2017

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de poliaminas aromáticas, compreendendo os passos de

(a) reação da anilina e formaldeído na presença de um catalisador ácido para produzir uma mistura reacional contendo di- e poliaminas;

(b) neutralização da mistura reacional contendo di- e poliaminas;

(c) separação da mistura reacional neutralizada numa fase orgânica contendo di- e poliaminas e uma fase aquosa;

(d) tratamento da fase orgânica separada no passo (c) pela

(d1) lavagem com água ou outro solvente seguido por

(d2) separação da mistura lavada para uma fase orgânica e uma fase aquosa e

(d3) fracionamento posterior da fase orgânica para produzir di- e poliaminas purificadas por um lado, e anilina/água por outro lado;

caracterizado por o processo compreender ainda a adição de di- e/ou poliamina à fase orgânica separada no passo (c)

em que a proporção molar de anilina para formaldeído é de, pelo menos, 7 para 1,

e em que a poliamina aromática é di- e poli(diaminodifenilmetano).

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, o processo compreendendo também o passo de tratamento adicional da fase aquosa separada no passo (c) por

(e1) lavagem com anilina ou outro solvente seguido por

(e2) separação da mistura lavada numa fase aquosa e uma fase orgânica e

(e3) tratamento posterior da fase aquosa para remover a anilina, deixando desse modo um fluxo de efluente.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que o processo compreende o retorno de alguma da fase orgânica obtida na etapa (d2) ou (d3) à mistura a ser lavada no passo (d1), para facilitar a separação de fases no passo (c).

4. Processo de acordo com a reivindicação 1 a 3, em que o processo compreende

- (A) remoção de alguma da anilina da mistura reacional neutralizada obtida no passo (b) antes do passo de separação (c), ou remoção de alguma da anilina da fase orgânica a ser separada no passo (c), antes do passo de tratamento (d) e

- (B) a referida adição de di- e/ou poliamina à fase orgânica separada no passo (c).

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em que o passo (b) envolve a adição de um excesso de base para neutralizar o catalisador ácido remanescente.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o catalisador ácido é cloreto de hidrogénio.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o catalisador ácido é neutralizado no passo (b) por adição de hidróxido de sódio.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que processo compreende ainda qualquer um dos seguintes métodos, quer por si só ou em combinação com um ou mais dos outros passos:

(D) remoção de alguma da água da mistura reacional neutralizada obtida no passo (b) ou a fase aquosa separada no passo (c);

(E) adição de um sal inorgânico à mistura reacional neutralizada obtida no passo (b) ou a fase aquosa separada no passo (c);

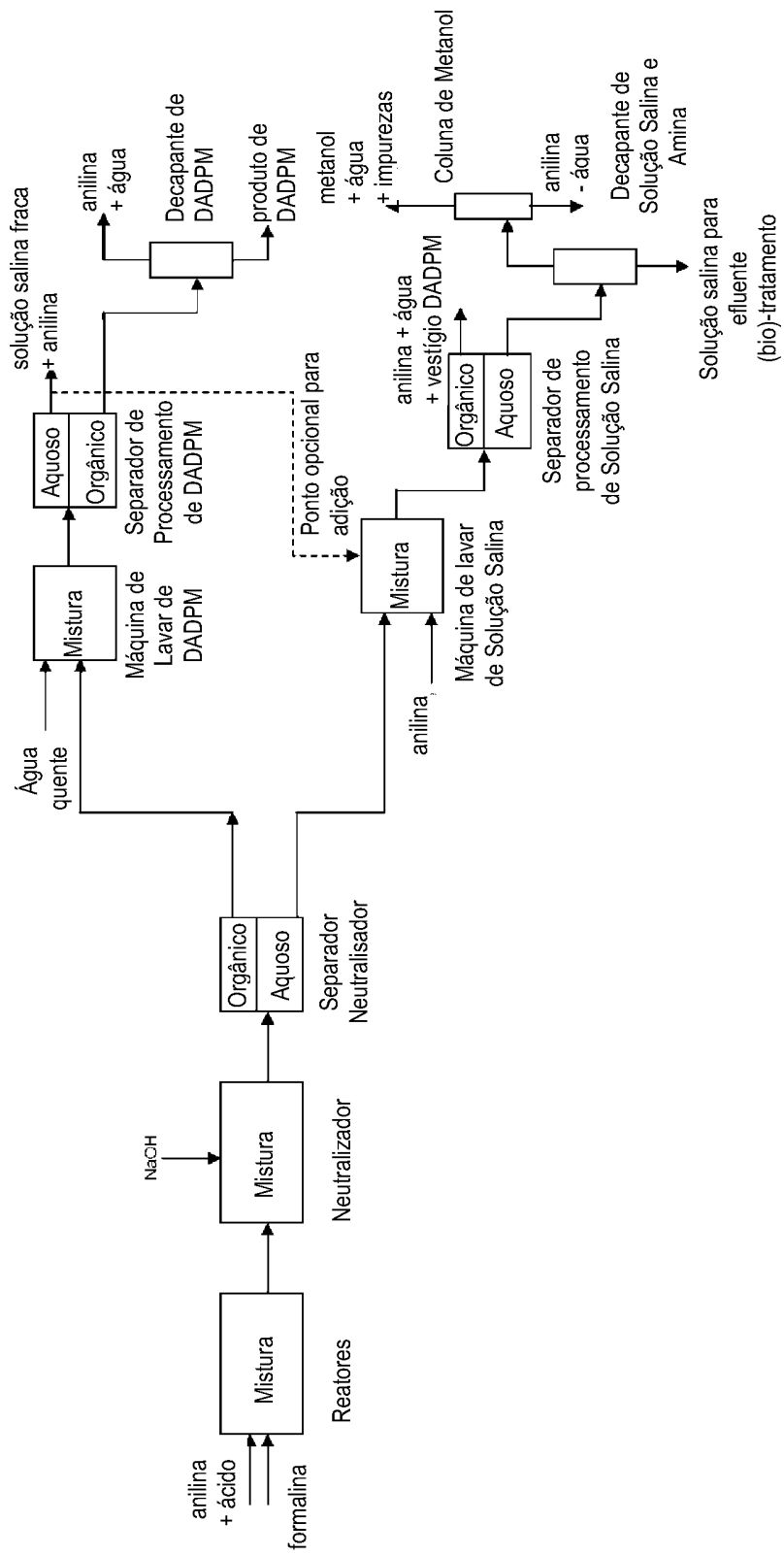
e opcionalmente (F) retorno de alguma da fase aquosa obtida no passo (e2) ou (e3) para a mistura reacional neutralizada obtida no passo (b), ou para a mistura lavada no passo (e1);

facilitando assim, ainda, a referida separação de fases no passo (c) e/ou passo (e2).

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que as poliaminas aromáticas num passo subsequente são fosgenadas para se obter os correspondentes poli-isocianatos aromáticos que se preparam.

Lisboa, 11 de maio de 2017

Figura 1 : Processo de DADPM Convencional



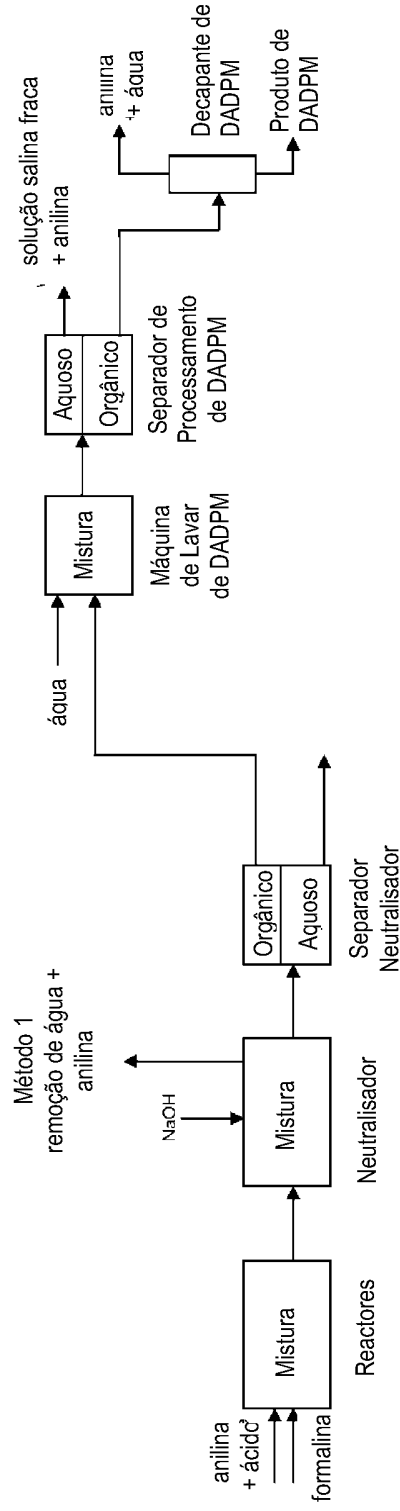


Figura 2

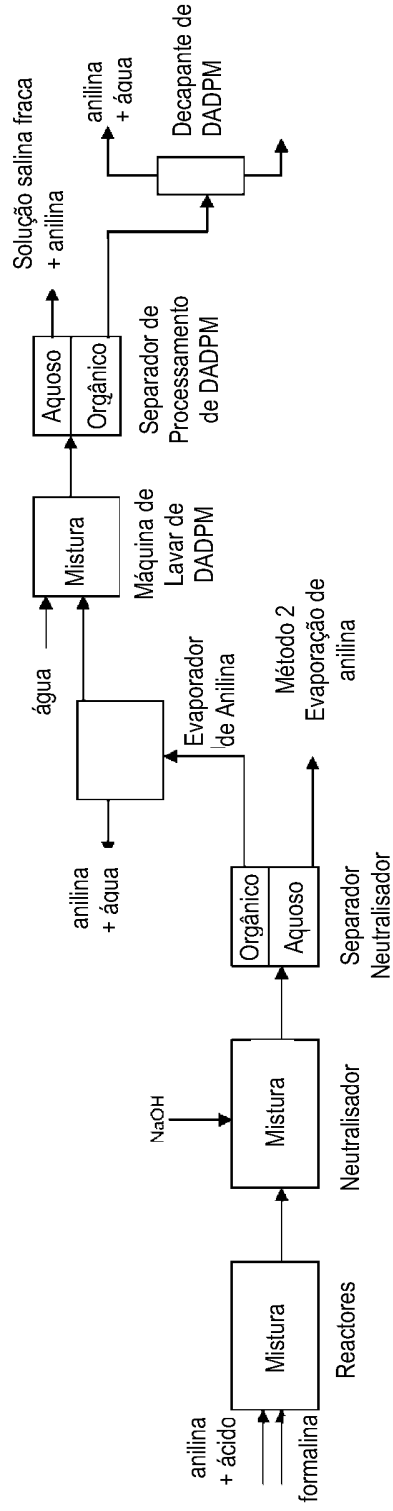


Figura 3

Figura 4

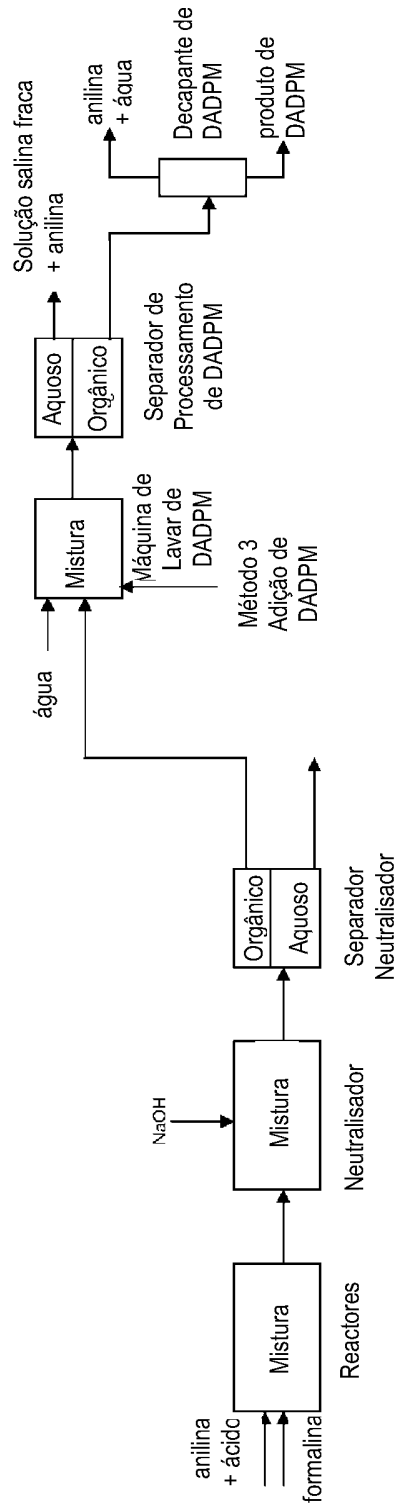


Figura 5

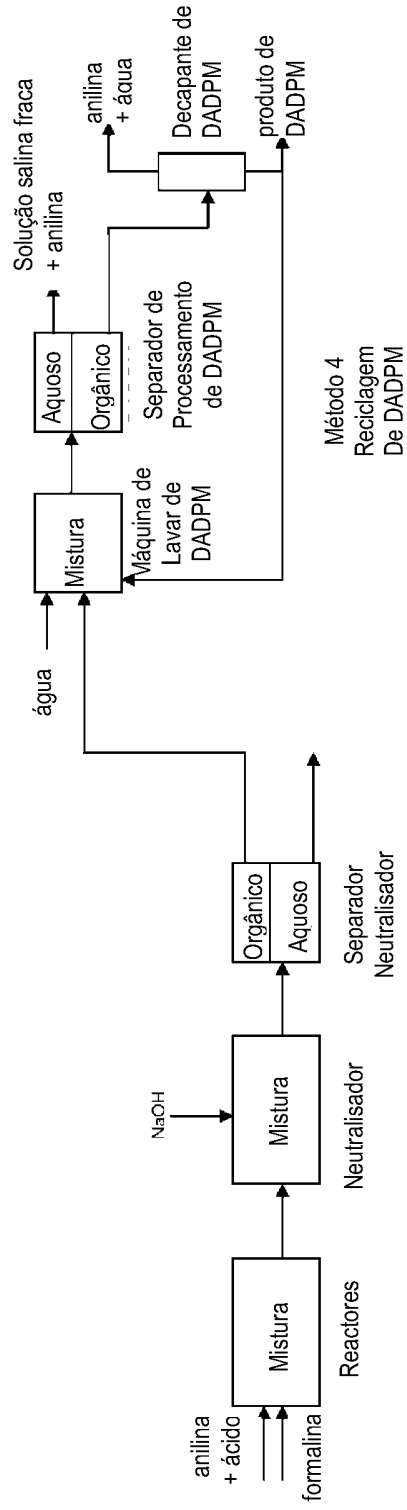


Figura 6

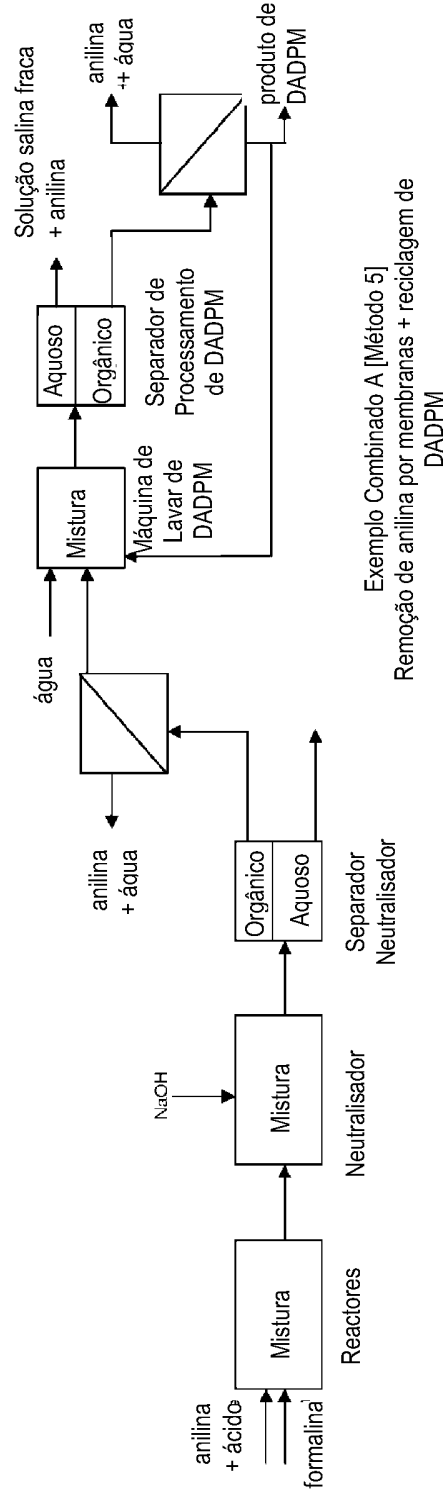


Figura 7

