

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2002.06.06	(73) Titular(es): BASF SE 67056 LUDWIGSHAFEN DE
(30) Prioridade(s): 2001.06.19 DE 10129233	
(43) Data de publicação do pedido: 2004.03.31	(72) Inventor(es): CHRISTIAN MULLER ECKHARD STRÖFER ANDREAS WÖLFERT DE DE DE
(45) Data e BPI da concessão: 2008.04.30 106/2008	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ISOCIANATOS**

(57) Resumo:

RESUMO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ISOCIANATOS"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de isocianatos por reacção de amins primárias com fosgeno, sendo o isocianato utilizado como solvente, caracterizado pelo facto de uma parte ou a quantidade total do isocianato utilizado como solvente ser adicionada à reacção somente depois da introdução da amina e do fosgeno.

DESCRIÇÃO
"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ISOCIANATOS"

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de isocianatos por reacção de amins com fosgeno, mediante a utilização de isocianato como solvente, sendo o isocianato utilizado como solvente adicionado à reacção somente depois da introdução da amina e do fosgeno.

São já conhecidos diversos processos para a preparação de isocianatos, por reacção de amins com fosgeno na presença de isocianato.

O Documento DE-A-1192641 descreve um processo para a preparação de isocianatos por reacção de amina com fosgeno, sendo o isocianato, que é preparado na reacção, utilizado como solvente para o fosgeno.

O Documento DE-A-2252068 descreve um processo para a preparação de isocianatos orgânicos, o qual é caracterizado pelo facto de a amina ser levada a reagir com o fosgeno, previamente aquecido, na presença de um excesso de isocianato, a temperaturas e pressões tais que se forme uma fase líquida homogénea.

A Patente US-A-2 822 373 descreve um processo contínuo para a preparação de isocianatos, no qual uma solução de fosgeno é misturada com uma solução de uma amina orgânica, num sistema de circulação do reactor que flúi em regime turbulento. Neste caso, a solução nova de fosgeno é reunida com a solução reactiva, posta em circulação, antes da sua mistura com a solução da amina.

O Documento WO 96/16028 descreve um processo contínuo para a preparação de isocianatos por reacção de aminas primárias correspondentes com fosgeno, na presença de um isocianato como solvente, sendo a amina submetida a reacção com o fosgeno, que se encontra dissolvido no isocianato na proporção de 10 a 60% em peso.

É igualmente conhecido o facto de que a utilização de um grande excesso de fosgeno, relativamente aos grupos amino utilizados, conduz a selectividades elevadas, no que se refere ao isocianato preparado, e, por conseguinte, pode ter uma influência decisiva sobre a economicidade do processo. No entanto, com proporções crescentes de fosgeno relativamente aos grupos amino cresce o "*hold-up*" [retenção] de fosgeno da instalação, sendo desejável, em virtude da toxicidade do fosgeno, um "*hold-up*" de fosgeno da instalação o mais baixo possível.

Em conformidade, o problema da invenção é revelar um processo para a preparação de isocianatos, o qual permite realizar-se a reacção com alta selectividade, sem que, no entanto, seja aumentado o "*hold-up*" de fosgeno ou que seja reduzido o rendimento de espaço-tempo.

Inesperadamente, o problema da invenção foi solucionado pelo facto de, na preparação dos isocianatos por reacção da amina e fosgeno, ser utilizado um isocianato como solvente, não sendo este solvente adicionado ao fosgeno antes da reacção, como é descrito no estado da técnica, mas sendo adicionado à mistura reactiva somente depois de se porem em contacto o fosgeno e a amina.

Em conformidade, o objecto da invenção é um processo para a preparação de isocianatos por reacção de aminas primárias com fosgeno, sendo utilizado isocianato como

solvente, caracterizado pelo facto de ser adicionada aos parceiros da reacção uma parte ou a quantidade total do isocianato utilizado como solvente somente depois da reunião da amina e do fosgeno.

O processo de acordo com a invenção compreende processos contínuos, semi-contínuos e descontínuos. São preferidos os processos contínuos.

De acordo com a equação química abaixo, na preparação de isocianato por reacção de uma amina primária com fosgeno forma-se cloreto de carbamilo como composto intermediário, num primeiro passo rápido, o qual se decompõe em isocianato e HCl numa reacção no equilíbrio, lenta, que determina a velocidade.



em que R representa um radical orgânico.

Além disso, o cloreto de hidrogénio resultante pode reagir com a amina, formando o cloridrato da amina.

Para o processo de acordo com a invenção é, portanto, essencial que a adição do isocianato como solvente seja realizada somente quando a amina e o fosgeno já tiverem sido postos em contacto um com o outro, preferivelmente quando tiverem sido misturados. Numa forma de realização de acordo com a invenção, o solvente é adicionado num momento, ou num ponto, em que já sofreram reacção pelo menos 50% dos grupos amino utilizados, preferivelmente pelo menos 80%, mais preferivelmente pelo menos 90% e especialmente pelo menos 95%.

A velocidade da reacção do fosgeno com a amina, ou do cloreto de hidrogénio com a amina, depende, sobretudo, da natureza do isocianato em preparação e da temperatura de reacção escolhida. Em conformidade, a adição do isocianato como solvente pode ser realizada, em termos temporais, entre 0,1 milissegundos e 10 minutos depois de o fosgeno e a amina terem sido postos em contacto um com o outro.

No processo de acordo com a invenção, uma parte ou a quantidade total do isocianato utilizado como solvente é adicionada à reacção, isto é, aos parceiros de reacção amina e fosgeno, somente depois da reunião da amina e do fosgeno. Numa forma preferida de realização, a fracção que é adicionada à mistura reactiva somente depois da reunião da amina e do fosgeno ascende a pelo menos 25% em peso, preferivelmente a pelo menos 50% em peso, ainda com maior preferência a pelo menos 75% em peso, especialmente a pelo menos 90% em peso, referidos à quantidade total de isocianato que é utilizado como solvente. A fracção que não é adicionada somente depois da reunião da amina e do fosgeno pode ser logo adicionada à amina ou de preferência ao fosgeno, antes da reacção.

Para o processo de acordo com a invenção, pode ser utilizada uma amina primária qualquer ou uma mistura de uma ou mais destas aminas. São preferidas aminas aromáticas, especialmente as da série dos diamino-difenilmetanos ou dos seus homólogos superiores. Os exemplos são a metileno-difenilamina (MDA; isómeros isolados, misturas de isómeros e/ou os seus oligómeros), toluilenodiamina (TDA), n-pentilamina, 6-metil-2-heptanoamina, ciclopentilamina, R,S-1-feniletilamina, 1-metil-3-fenilpropilamina, 2,6-xilidina, 2-(N,N-dimetilamino)-etilamina, 2-(N,N-diisopropilamino)-etilamina, C11-neodiamina, isoforonadiamina, 3,3'-diamino-

difenilsulfona e 4-aminometil-1,8-octanodiamina. São de preferência utilizadas a MDA e a TDA.

Em conformidade, o processo de acordo com a invenção presta-se para a preparação de quaisquer isocianatos. O processo pode ser empregue com especial vantagem para a preparação de difenil-diisocianato de metileno (MDI) e de diisocianato de toluileno (TDI).

Preferivelmente, o isocianato utilizado como solvente é o isocianato a preparar. Pode ser proveniente de uma fonte externa ou, de preferência, pode ser retirado do processo de acordo com a invenção e reutilizado. No entanto, em alternativa, também podem ser utilizados como solventes outros isocianatos apropriados, eventualmente também em mistura.

Pode ser incorporado no processo de acordo com a invenção um solvente inerte adicional. Este solvente inerte adicional é geralmente um solvente orgânico ou uma mistura dos mesmos. São preferidos, neste caso, o clorobenzeno, diclorobenzeno, triclorobenzeno, tolueno, hexano, isoftalato de dietilo (DEIP), tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF), benzeno e as suas misturas. É preferido especialmente o clorobenzeno. O solvente inerte adicional pode ser adicionado à amina preferivelmente no início da reacção. O solvente inerte é utilizado habitualmente numa quantidade de 5 a 1000% em peso, preferivelmente de 50 a 500% em peso, referida à quantidade de amina utilizada.

O processo de acordo com a invenção será elucidado mais pormenorizadamente com base num diagrama geral de processo para um processo contínuo, de acordo com a figura 1. Na figura 1 os símbolos representam:

I	reservatório de fosgeno
II	reservatório de amina
III	primeiro dispositivo de mistura
IV	segundo dispositivo de mistura
V	dispositivo de reacção
VI	primeiro dispositivo de separação
VII	segundo dispositivo de separação
VIII	reservatório de isocianato
IX	isolamento de fosgeno
X	isolamento do solvente
1	fornecimento de fosgeno
2	fornecimento de amina
3	fornecimento de solvente inerte
4	cloreto de hidrogénio e solvente inerte separados
5	corrente de isocianato de refluxo
6	cloreto de hidrogénio evacuado
7	isocianato separado
8, 11	solvente inerte separado
9	solvente inerte isolado
10	fosgeno isolado

A amina proveniente do reservatório de amina II e o fosgeno proveniente do reservatório de fosgeno I são misturados num dispositivo de mistura III apropriado. A mistura de amina e fosgeno é misturada com o isocianato utilizado como solvente, num segundo dispositivo de mistura IV, e é enviada para o dispositivo de reacção V. Os dispositivos de mistura apropriados são, por exemplo, bocais ou bombas de misturas reactivas. É igualmente possível realizarem-se as duas misturas nos dispositivos de mistura III e IV num dispositivo de mistura comum, mas no entanto em zonas separadas no espaço, como será elucidado adiante com base na forma de realização preferida de acordo com a figura 2.

Depois de realizadas aquelas misturas, a mistura final é transferida para um dispositivo de reacção V. Os dispositivos de reacção apropriados são, por exemplo, reactores tubulares, reactores em torre, caldeiras de reacção ou colunas de reacção. São preferidos os reactores tubulares. São igualmente utilizáveis dispositivos que tanto representam dispositivos de mistura, como também dispositivos de reacção, por exemplo, reactores tubulares com bocais unidos por flanges de acoplamento.

Quanto aos dois dispositivos de separação VI e VII, trata-se preferivelmente de unidades de destilação. No primeiro dispositivo de separação VI é habitualmente separado da corrente de isocianato o cloreto de hidrogénio e eventualmente o solvente inerte e/ou pequenas fracções da corrente de isocianato. No segundo dispositivo de separação VII é separado preferivelmente o solvente inerte, que em seguida é isolado (X) e é novamente enviado para o reservatório de amina II.

Uma forma preferida de realização do processo de acordo com a invenção compreende, como se mostra na figura 2, a utilização de um dispositivo de mistura, que será descrito adiante, ao qual está associado, imediatamente a seguir, um dispositivo de reacção.

A figura 2 ilustra uma disposição preferida para o processo de acordo com a invenção. Na figura 2 os símbolos representam:

- 1 fornecimento de amina
- 2 fornecimento de fosgeno
- 3 fornecimento de isocianato
- 4a tubo de mistura
- 4b tubo de mistura

- 5 difusor
- 6 reactor tubular
- 7 eixo
- 8 fenda anelar da conduta de fosgeno
- 9 fenda anelar da conduta de isocianato

Na fosgenação, processada continuamente, a amina ou a solução de amina 1 é introduzida no dispositivo de mistura, segundo o eixo 7, habitualmente com velocidades de 5 a 60 m/s. O fosgeno, ou a solução de fosgeno, é introduzido no dispositivo de mistura através de uma fenda anelar da conduta de fosgeno 8, com velocidades que podem situar-se igualmente no intervalo de 5 a 60 m/s. As duas correntes, de amina e de fosgeno, são reunidas (correspondendo ao primeiro dispositivo de mistura na figura 1), são conduzidas através de um eventual tubo de mistura 4a e em seguida é introduzido o isocianato através da fenda anelar da conduta de isocianato 9 (correspondendo ao segundo dispositivo de mistura na figura 1). Depois de passar através de um eventual tubo de mistura 4b, a mistura reactiva é introduzida no reactor tubular 6 através do difusor 5. Depois de um tempo de permanência de 10 a 20 minutos, a solução bruta de isocianato resultante é retirada do reactor tubular.

Numa forma preferida de realização é utilizado como dispositivo de bocal de mistura um dispositivo de tubo de mistura com simetria axial com uma conduta axial de amina e com uma alimentação de fosgeno e de isocianato que é realizada através de duas fendas anelares que não estão dispostas axialmente.

O intervalo de temperaturas vantajoso para o processo de acordo com a invenção depende, entre outros factores, da natureza e da quantidade do solvente e do isocianato em

preparação. Na unidade de mistura reina geralmente uma temperatura entre -20°C e 300°C , preferivelmente entre 10°C e 200°C e especialmente de preferência entre 80°C e 150°C . A temperatura no reactor está geralmente compreendida entre

10°C e 360°C e preferivelmente entre 40°C e 210°C e especialmente de preferência entre 100°C e 180°C . Além disso, a pressão absoluta situa-se geralmente entre 0,2 bar e 50 bar, preferivelmente entre 1 bar e 25 bar, especialmente de preferência entre 3 e 17 bar.

O tempo de permanência do líquido no dispositivo de mistura e no reactor está compreendido, globalmente, entre 12 s e 20 min., preferivelmente no intervalo de 36 s a 16 min., e especialmente de preferência entre 60 s e 12 min.

A relação molar do fosgeno utilizado para os grupos amino varia de 1:1 até 12:1, preferivelmente de 1,1:1 até 4:1. A amina e o fosgeno podem ser utilizados ou isentos de solventes, ou dissolvidos num ou em vários dos solventes inertes mencionados anteriormente. O fosgeno também pode, em alternativa, ser introduzido na solução da amina na forma gasosa. Adicionalmente, o fosgeno anteriormente descrito também pode ser previamente misturado com uma parte do isocianato utilizado como solvente.

A quantidade do isocianato utilizado como solvente, utilizada no processo de acordo com a invenção, ascende geralmente a 10 até 1000% em peso, preferivelmente a 50 até 500% em peso, mais preferivelmente a 100 até 400% em peso, referida à quantidade de fosgeno empregue.

Depois da reacção, a mistura de substâncias é separada em isocianato, solvente, fosgeno e cloreto de hidrogénio,

preferivelmente por meio de rectificação. Pequenas quantidades de subprodutos, que permaneçam no isocianato, podem ser separadas do isocianato pretendido por meio de rectificação adicional ou também por cristalização.

Consoante a escolha das condições da reacção, o produto bruto final pode conter ainda solvente inerte, cloreto de carbamoilo e/ou fosgeno, e pode ser tratado posteriormente de acordo com os métodos conhecidos (ver, por exemplo, o Documento WO 99/40059). Além disso, pode ser vantajoso fazer passar o produto através de um permutador de calor, ao ser retirado.

A invenção será elucidada através dos exemplos a seguir.

Exemplo 1

90 g de uma mistura de toluilenodiaminas (mistura TDA), que consistia em 80% em peso de 2,4-TDA e em 20% em peso de 2,6-TDA, foi dissolvida em 360 g de monoclorobenzeno (MCB). A solução de TDA obtida foi pulverizada no dispositivo de mistura representado na figura 2, em direcção axial, com uma velocidade de 30 m/s e com um débito de 1,8 L/h, a uma temperatura de 50 °C. Simultaneamente foram pulverizados 1,6 kg de uma solução de fosgeno a 25%, que foi preparada a partir de 400 g de fosgeno e de 1,2 kg de MCB, com uma velocidade de 30 m/s e segundo um ângulo de 45° relativamente ao eixo, através da primeira fenda anelar do dispositivo de pulverização, a uma temperatura de 30 °C. Em seguida foram pulverizados 1,2 kg de diisocianato de toluileno, que consistia em 80% em peso de 2,4-TDI e em 20% em peso de 2,6-TDI, através da segunda fenda anelar, segundo um ângulo de 90° relativamente ao eixo do dispositivo de mistura, com uma velocidade de 25 m/s na superfície de passagem no tubo de mistura axial e a uma

temperatura de 30 °C. A mistura passou directamente do dispositivo de mistura dos bocais para um reactor tubular, que tinha um volume de cerca de 300 ml e um comprimento de 24 m, e que possuía, para a mistura total, um tempo de permanência de cerca de 1,4 min., e que era aquecido a uma temperatura de cerca de 130° a 140 °C. Antes e depois da síntese o equipamento foi passado continuamente com monoclorobenzeno como solvente inerte. Depois da eliminação do fosgeno e do cloreto de benzeno por destilação, foi recolhido TDI com uma pureza de cerca de 99,2% (GC) e com um rendimento de 99,1%. O "hold-up" de fosgeno no reactor ascendeu a um máximo de 38 g, com base na corrente mássica de fosgeno à entrada. Este valor foi calculado pressupondo-se que o fosgeno não foi consumido na reacção. Em conformidade, produziu-se um "hold-up" de fosgeno de cerca de 76 g para um rendimento de produção de 1 kg de TDI por hora.

Exemplo de comparação 2, mediante a utilização de uma solução de isocianato-fosgeno

Analogamente ao exemplo 1, foram dissolvidos em 360 g de monoclorobenzeno 90 g de uma mistura de toluilenodiamina (mistura TDA), que consistia em 80% em peso de 2,4-TDA e em 20% em peso de 2,6-TDA. A solução de TDA obtida foi pulverizada axialmente no dispositivo de mistura representado na figura 2 com uma velocidade de 30 m/s e com um débito de 1,8 L/h, a uma temperatura de 50 °C. Foram pulverizados simultaneamente 1,6 kg de uma solução a 25% de fosgeno, que tinha sido preparada a partir de 400 g de fosgeno e de 1,2 kg de diisocianato de toluileno, que consistia em 80% em peso de 2,4-TDI e em 20% em peso de 2,6-TDI, com uma velocidade de 30 m/s e segundo um ângulo de 45° relativamente ao eixo, através da primeira fenda anelar de um dispositivo de mistura com bocais, a uma

temperatura de 30 °C. A mistura passou directamente do dispositivo de mistura com bocais para um reactor tubular que tinha um volume de cerca de 180 ml e um comprimento de 14,4 m e que possuía, para a mistura total, um tempo de permanência de cerca de 1,4 min., e que foi aquecido a uma temperatura de cerca de 130° a 140 °C. Antes e depois da síntese, o equipamento foi passado continuamente com monoclorobenzeno como solvente inerte. Depois da eliminação do fosgeno e do clorobenzeno por destilação, foi recolhido TDI com uma pureza de cerca de 99,1% (GC) e com um rendimento de 98,5%. O "*hold-up*" de fosgeno no reactor ascendeu a um máximo de 38 g, com base na corrente mássica de fosgeno à entrada. Este valor foi calculado pressupondo-se que o fosgeno não foi consumido na reacção. Em conformidade, produziu-se um "*hold-up*" de fosgeno de cerca de 76 g para um rendimento de produção de 1 kg de TDI por hora.

Exemplo de comparação 3, mediante a utilização de uma solução de MCB-fosgeno

Analogamente ao exemplo 1, foram dissolvidos em 360 g de monoclorobenzeno 90 g de uma mistura de toluilenodiamina (mistura TDA), que consistia em 80% em peso de 2,4-TDA e em 20% em peso de 2,6-TDA. A solução de TDA obtida foi pulverizada axialmente no dispositivo de mistura representado na figura 2 com uma velocidade de 30 m/s e com um débito de 1,8 L/h, a uma temperatura de 50 °C. Foram pulverizados simultaneamente 1,6 kg de uma solução a 25% de fosgeno, que tinha sido preparada a partir de 400 g de fosgeno e de 1,2 kg de MCB, com uma velocidade de 30 m/s e segundo um ângulo de 45° relativamente ao eixo, através da primeira fenda anelar de um dispositivo de mistura com bocais, a uma temperatura de 30 °C. A mistura passou directamente do dispositivo de mistura com bocais para um

reactor tubular que tinha um volume de cerca de 375 ml e um comprimento de 30 m e que possuía, para a mistura total, um tempo de permanência de cerca de 2,7 min., e que foi aquecido a uma temperatura de cerca de 130° a 140 °C. Antes e depois da síntese, o equipamento foi passado continuamente com monoclorobenzeno como solvente inerte. Depois da eliminação do fosgeno e do clorobenzeno por destilação, foi recolhido TDI com uma pureza de cerca de 99,1% (GC) e com um rendimento de 97,4%. O "hold-up" de fosgeno no reactor ascendeu a um máximo de 72 g, com base na corrente mássica de fosgeno à entrada. Este valor foi calculado pressupondo-se que o fosgeno não foi consumido na reacção. Em conformidade, produziu-se um "hold-up" de fosgeno de cerca de 147 g para um rendimento de produção de 1 kg de TDI por hora.

Resumo dos exemplos

No quadro 1 adiante são apresentados os resultados do exemplo 1, assim como dos exemplos de comparação 2 e 3. A partir do quadro 1 depreende-se nitidamente que o processo de acordo com a invenção conduz a um aumento da selectividade, sem o aumento do "hold-up" de fosgeno ou sem a diminuição do rendimento espaço-tempo.

Exemplo	Exempl o 1	Exemplo de comparação 2	Exemplo de comparação 3
"hold-up" de fosgeno para 1 kg/h de rendimento de produção	76 g	76 g	147 g
Rendimento	99,2%	98,5%	97,4%
Pureza por destilação	99,1%	99,1%	99,1%

Lisboa, 19 de Maio de 2008

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de isocianatos por reacção de aminas primárias com fosgeno, no qual é utilizado isocianato como solvente, caracterizado por uma parte ou a quantidade total do isocianato utilizado como solvente ser adicionada aos parceiros da reacção somente depois da reunião da amina e do fosgeno.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado numa forma de trabalho contínua.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por uma parte do isocianato produzido ser recirculada e ser utilizada como solvente.
4. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por a fracção de isocianato que é adicionada à mistura reactiva somente depois da reunião da amina e do fosgeno ascender a pelo menos 25% em peso, referidos à quantidade total de isocianato que é utilizado como solvente.
5. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por ser utilizada como amina metileno-di-(fenilamina) ou toluilenodiamina.
6. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado por a reacção da amina com o fosgeno ser realizada num reactor tubular com um dispositivo de mistura por bocais disposto a montante.
7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por ser utilizado como dispositivo de mistura por

bocais um dispositivo de tubos de mistura com simetria axial, com uma conduta axial de alimentação de amina e com uma alimentação de fosgeno e de isocianato que é realizada através de duas fendas anelares que não estão dispostas axialmente.

Lisboa, 19 de Maio de 2008

FIG.1

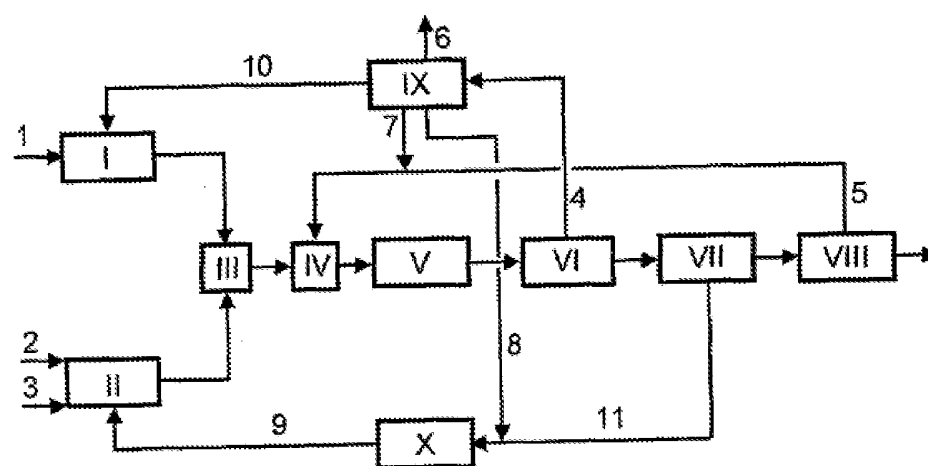


FIG.2

