



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0919795-8 B1

(22) Data do Depósito: 01/10/2009

(45) Data de Concessão: 06/03/2018



(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO SIMULTÂNEA E CONTÍNUA DE DUAS MISTURAS DIFERENTES

(51) Int.Cl.: C07C 263/20; C07C 265/14

(30) Prioridade Unionista: 06/10/2008 EP 08165930.2

(73) Titular(es): HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC

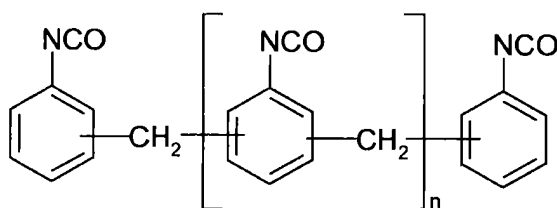
(72) Inventor(es): JOHANNES LODEWIJK KOOLE; ADOLF DAAN ZIJL; ROBERT HENRY CARR

“PROCESSO PARA A PRODUÇÃO SIMULTÂNEA E CONTÍNUA DE DUAS MISTURAS DIFERENTES”

DESCRIÇÃO

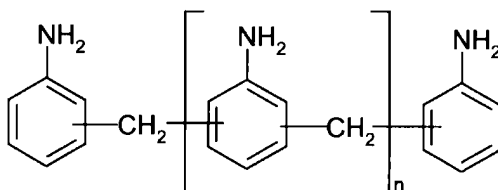
A presente invenção se refere a um processo para a produção simultânea de diferentes misturas de isômeros de diisocianato da série de difenilmetano.

Isocianatos aromáticos são importantes matérias primas para produção de materiais de poliuretano. Neste contexto, os diisocianatos e poliisocianatos da série de difenilmetano (MDI) desempenham o papel mais importante, quantitativamente. Poliisocianatos da série difenilmetano são compreendidos por denotar isocianatos e misturas de isocianato do seguinte tipo:



onde n denota um número natural maior ou igual a zero.

Da mesma forma, poliaminas da série difenilmetano são compreendidas por denotar compostos e misturas de compostos do seguinte tipo:



onde n denota um número natural maior ou igual a zero.

É sabido que diisocianatos e poliisocianatos da série de difenilmetano (MDI) são produzidos por fosgenação das correspondentes diaminas e poliaminas da série de difenilmetano (MDA). As diaminas e

poliaminas da série de difenilmetano (MDA) são elas próprias produzidos pela condensação de anilina e formaldeído. Os correspondentes diisocianatos, 2,2'-MDI, 2,4'-MDI e 4,4'-MDI que são descritos nos círculos de especialistas como compostos de dois anéis (ou seja, bi-nuclear) de MDI (ou seja, diisocianatos da série de difenilmetano), são obtidos por fosgenação de diaminas da série de difenilmetano. Durante a condensação de anilina e formaldeído, o MDA de 2 anéis ou seja (bi-nuclear) (metilenodifenildiamina), no entanto, também continua a reagir ainda com formaldeído e anilina para formar tipos de MDA maior nuclear (ou seja, poli-nuclear ou um poli-anel), que após a fosgenação constituem o conteúdo polinuclear no MDI polimérico (i.e., poliisocianatos da série de difenilmetano).

A mistura de MDI bruto produzido na fosgenação pode ser separada na separação monômero/polímero por meio de evaporação ou destilação simples em MDI 2-nuclear (ou seja MDI monoméricos) e uma fração de polímero de MDI (ou seja, MDI polimérico ou PMDI). A mistura de isômero da fração MDI 2-nuclear contém, além do diisocianatos 2,2'-MDI, 2,4'-MDI e 4,4'-MDI, alguns componentes secundários, tais como resíduos de solventes ou derivados de fenil isocianato.

Muitas variações diferentes de processo são conhecidas para a produção e trabalho de acompanhamento da mistura de poliaminas, a produção e o trabalho de acompanhamento da mistura de poliisocianato e da produção de uma corrente de diisocianato ou predominantemente de diisocianato. Todos estes métodos anteriores são adequados para a posterior aplicação da presente invenção.

A fração de MDI 2-nuclear monomérico é separada de acordo com a técnica anterior, por destilação ou por cristalização em uma corrente que é essencialmente o isômero puro ou quase puro de 4,4'-MDI e em uma corrente de Isômero Misturado (MI) que é uma mistura que compreende 2,4'-MDI e 4,4'-MDI. O isômero puro ou praticamente puro de 4,4'-MDI está

disponível comercialmente tipicamente com uma pureza de isômero de 98-99% de 4,4'-MDI e é conhecido como MDI Puro.

Vários correntes de Isômero Misturado podem ser produzidas com diferentes quantidades dos dois isômeros de MDI e que estão disponíveis comercialmente.

O MDI puro e produtos monoméricos de Isômero Misturado são fornecidos como matérias-primas de poliuretano para o mercado mundial, ou eles são processados ainda com MDI polimérico em produtos misturados e/ou poliéteres ou poliésteres ou similares em pré-polímeros ou por reação adicional para formar variantes, etc, como é bem conhecido na técnica. Muitos produtos diferentes de Isômero Misturado são úteis tanto em seu próprio direito, para a produção de variantes e pré-polímeros e como componentes de diferentes misturas de produto de isocianato. É possível fabricar 4,4'-MDI de pureza muito elevada ["MDI Super Puro"]: até 99,99% de 4,4'-MDI é conhecido [Mostecky, Jiri; Pecka, Karel: Checoeslovacia. Czl44738 15-fev-1972], mas a purificação em várias etapas geralmente exigida, ou como etapas distintas e separadas, ou como "parte integrante" de, por exemplo, um processo de destilação fracionada sofisticado torna este economicamente não atrativo.

Devido à baixa volatilidade e altos pontos de ebulição dos isômeros MDI, a destilação requer pressões muito baixas e altas temperaturas. Além disso, as diferenças relativamente pequenas entre as volatilidades dos isômeros individuais de MDI requerem que o processo deve ser operado com um refluxo alto. A destilação é, portanto, um processo complexo e de energia intensa. Assim, uma grande vantagem da cristalização sobre a da destilação, geralmente é o consumo de energia significativamente menor. No caso do MDI o calor latente de fusão é menor que um terço do calor latente de vaporização.

É conhecido na técnica purificar determinados produtos

químicos, especialmente de certos produtos químicos orgânicos, por solidificação, solidificação fracionada e/ou cristalização, para remover as impurezas dos produtos químicos. Na solidificação, solidificação fracionada e/ou processos de cristalização, o composto a ser purificado e as impurezas são um componente de um meio líquido. Uma mudança de condições (tais como a remoção de um solvente, ou uma mudança na temperatura) é usada para induzir o composto a ser purificado a exceder a sua solubilidade no meio, de modo a induzir a solidificação ou cristalização. Preferencialmente, as impurezas permanecem substancialmente no meio, e o composto solidificado ou cristalizado é portanto, purificado. Processos de solidificação podem ser subdivididos em processos de camada, em que a solidificação ocorre em uma superfície sólida, ou processos de suspensão em que forma de sólidos e/ou cristais como uma suspensão no meio líquido. Os princípios gerais de solidificação e/ou cristalização são ensinados em tratados, tais como: Principles of Solidification por Bruce Chalmers (John Wiley & Sons 1964); "Fractional Crystallization", Process Technology Proceedings, 6, Industrial Crystallization 87, por S. J. Jancic (Proceedings of the 10th Symposium on Industrial Crystallization, Bechyne, Checoslováquia, Set. 21-25, 1987); e Fractional Solidification, por Zief et.al. (Marcel Dekker, Inc. 1967); que são aqui incorporados por referência.

Processos de cristalização com base em tecnologias de crescimento da camada, onde os cristais são produzidos na parede de um trocador de calor, são bem conhecidos e têm sido utilizados em escala comercial para a produção de produtos de diisocianato MDI. Processos de cristalização estática bem como dinâmica podem ser usados. Ambas as tecnologias operam como processos em batelada. No entanto, a seletividade de cristalização da camada é limitada, particularmente quando operando a taxas economicamente benéficas enquanto, em comparação, destilação fracionada é capaz de obter alta seletividade, levando a alta pureza do

produto. No entanto, operar os processos de destilação fracionada para a purificação de isômeros de MDI se em colunas de destilação simples ou múltiplas e com ou sem colunas divididas é caro em termos de equipamentos de processamento exigido.

5 É também conhecido na técnica purificar certas substâncias químicas através da técnica de "cristalização por fusão." Na cristalização por fusão, o composto a ser purificado tipicamente compreende uma fração maior ou, preferencialmente, uma fração alta da mistura a ser purificada, mas contém, porém, (de preferência pequenas) impurezas.

10 Solventes não são tipicamente adicionados a processos de cristalização por fusão. A mistura (que pode ser um sólido à temperatura ambiente) é mantida a uma temperatura acima do seu ponto de fusão para formar um meio líquido, em seguida, resfriado abaixo do ponto de fusão do composto a ser purificado, para induzir a solidificação ou cristalização a partir da "fusão". Se o sólido

15 e/ou cristais são removidos da fusão antes de todo o composto desejado tenha cristalizado (ou seja, a fase líquida é fracionalmente solidificada e/ou cristalizada), as impurezas irão se concentrar em um resíduo líquido fundido, que pode ser facilmente separado do sólido ou cristais. A pureza dos cristais formados pelos processos de cristalização por fusão pode ser muito bom. As

20 técnicas gerais e os métodos empregados na cristalização por fusão foram discutidas nos tratados por Sloan et al., em "Techniques of Melt Crystallization", Techniques of Chemistry, vol. XIX (John Wiley & Sons, 1988); por Wynn em "Melt Crystallization" na Section 5.3 do Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers, 3ª ed., (P. A. Scheitzer Ed.,

25 McGraw- Hill 1997), e por Toyokura et al., em "Crystallization from the Melt", Crystallization Technology Handbook, (Marcel Dekker, Inc. 1995), que são aqui incorporados por referência em suas totalidades.

O processo de cristalização de crescimento suspensão/ fusão consiste em duas unidades que são executados de forma contínua, a) o

cristalizador com um vaso de crescimento onde os cristais são cultivados em suspensão b) a separação sólido-líquido onde os cristais são separados da fusão.

5 No cristalizador, o crescimento do cristal ocorre em um vaso de crescimento e de calor é removido externamente em um trocador de calor especial que age como um cristalizador. Supersaturação é criada no cristalizador por sub-resfriamento do licor mãe resultando na formação de pequenos cristais que são livremente suspensos no licor mãe. Cristalizadores por tambor e trocadores de Calor de Superfície Raspada são conhecidos por serem utilizados. Convencionalmente, devido a uma grande área de superfície do cristal por unidade de volume, baixas taxas de crescimento podem ser aplicadas o que resulta em seletividade superior e assim a pureza muito alta do cristal. A suspensão de cristais puros no licor mãe então passa para um separador sólido-líquido.

15 É do conhecimento geral que, no caso de uma suspensão de cristais de suspensão, a separação de cristais de suspensão e fusão residual também pode ser realizada, exclusivamente, ou após a separação mecânica parcial (em especial antes do uso de uma coluna de lavagem mecânica) da fusão residual, por meio de um líquido de lavagem adequado em uma coluna de lavagem em que o líquido de lavagem é passado em contra corrente, para os cristais de suspensão. O líquido de lavagem é, opcionalmente, o licor mãe dos quais os cristais puros foram inicialmente formados.

25 Em princípio, os tipos de coluna de lavagem são divididos entre aqueles com o transporte forçado de leito de suspensão do cristal e aqueles com o transporte de gravidade dos cristais de suspensão (uma descrição detalhada dos tipos de coluna diferentes de lavagem encontra-se, nomeadamente, em Chem.- Ing.-Techn. 57 (1985), No. 2, 91-102, em Chemical Engineering Science 50, 1995, n ° 17, 2712 a 2729, Elsevier Science Ltd., no Applied Thermal Engineering 17, (1997) N° 8-10, 879-888,

publicado por Elsevier Science Ltd., e as citações indicadas nas referências acima). Nas colunas de lavagem com o transporte forçado de leito de suspensão do cristal, pelo menos uma força outra que da gravidade na direção de transporte é usada para transportar o leito de suspensão do cristal.

5 Dentro da coluna de lavagem, os cristais de suspensão são transportados ou do topo para o fundo ou do fundo para o topo. O líquido de lavagem é passado em contra corrente para os cristais em suspensão na coluna de lavagem. Nas publicações anteriores DE-A 19626839, DE-A 19740252, DE-A 19829477, DE-A 19832962, DE-A 19833049 e DE-A 19838845,
10 nomeadamente, água ou ácido acrílico aquoso é recomendado como líquido de lavagem a ser usado para as suspensões ácido acrílico cru. No entanto, a desvantagem destes líquidos de lavagem é que, por um lado, o efeito de purificação não é concluído de forma satisfatória e, por outro lado, resultam em perda considerável do produto desejado puro - tal como o ácido acrílico.

15 Como uma alternativa para o procedimento acima mencionado, também é possível fundir os cristais em suspensão atingindo a coluna de lavagem em forma purificada no final da sua distância de transporte (o licor mãe é removido como uma regra da parte oposta da coluna de lavagem), para remover somente uma parte do fundido resultante purificado e
20 reciclar a quantidade remanescente do fundido purificado como fundido lavado para a coluna de lavagem e de fazê-lo contra corrente com os cristais de suspensão alimentado à coluna de lavagem. Dependendo das características físicas dos cristais em suspensão para ser tratado na coluna de lavagem, um efeito de purificação pode ser conseguido ou na base de um ou
25 mais mecanismos.

 Pode ser argumentado que cada ciclo da coluna de lavagem é, em certo sentido, uma pequena batelada, mas a escala de tempo é de tal ordem que, como um processo em escala industrial pode ser considerado totalmente como um processo contínuo [um processo pseudo-contínuo] e assim, neste

sentido, o processo será posteriormente descrito como um processo contínuo aqui.

5 Cristalização em fusão [aqui referida como uma variação de cristalização em suspensão], sendo uma técnica bem conhecida para a produção de produtos de alta pureza, pode ser aplicada para a preparação de alta pureza ["Super Puro MDI" com pureza > 99,9% de 4,4'-MDI] de 4,4'-MDI, como descrito por Koole e Goncalves "*Continuous melt crystallisation of MDI isomers*", Netherlands Process Technology Symposium [NPS5] Theme: Engineering for Life, 25 e 26 de outubro de 2005, Congress Centre 10 NH Koningshof, Veldhoven, NL) e Zijl and Goncalves ("*Continuous melt crystallisation of MDI isomers*", Stan Ackermans Institute, University of Eindhoven, NL. 22 de novembro de 2006).

15 No entanto, ainda há a necessidade de um processo de produção operacional em escala industrial comercial para a produção de correntes de di-isocianato MDI de composição definida, que tem baixo capital e custos de energia e que pode operar continuamente ["pseudo-continuamente"] mas que não é limitado à condição que uma das correntes de produtos de diisocianato MDI tem uma pureza de isômero muito alta [> 99,9%].

20 Foi agora surpreendentemente verificado que esses requisitos podem ser atendidos pelo objeto da presente invenção que compreende um processo para a produção simultânea "etapa única" de duas diferentes misturas de isômeros de diisocianato da série de difenilmetano, onde a pureza de ambas as correntes é inferior a 99% de qualquer único isômero de 25 diisocianato MDI.

 O resultado obtido de acordo com a presente invenção foi particularmente surpreendente porque até então não tinha sido reconhecido que um processo amplamente usado especificamente para a preparação de materiais de alta pureza de isômero podia ser usado de uma forma

economicamente vantajosa e eficiente para criar, simultaneamente, duas correntes de isômero de MDI de composição definida, onde a pureza de ambos as correntes é inferior a 99% de qualquer único isômero de diisocianato MDI.

5 Para efeitos de clareza, deve ser notado que a co-produção de uma corrente de alta ou muito alta pureza de isômero e uma corrente de menor pureza de isômero seguido pela mistura proporcional em conjunto dessas correntes ou de frações adequadas dessas correntes para fabricar ainda outros produtos de diisocianato MDI desejáveis ou com outros produtos à
10 base de MDI para fabricar ainda outros produtos onde e quando a mistura é realizada também podem ser realizada, mas essas abordagens são menos desejáveis do que o objeto da presente invenção devido à necessidade de etapas de processamento extra e as desvantagens associadas tais como equipamento de processamento e requisitos de energia adicional.

15 Assim, os requerentes descobriram que dois produtos comercialmente desejáveis compreendendo diferentes misturas predominantemente de 4,4'-MDI e 2,4'-MDI podem ser produzidos simultaneamente e continuamente por meio economicamente vantajoso em uma única etapa do processo de cristalização por fusão pelo qual uma corrente
20 de alimentação misturada de diisocianato [Mlx] é usada para produzir simultaneamente duas correntes misturadas de diisocianato [Mly e Mlz] onde $x = 80$ a 92 , $y = 97$ a 99 e $Z = 60$ a 80 de preferência $x = 82$ a 88 , $y = 97,2$ a $98,5$ e $z = 63$ a 70 , onde x , y e z são porcentagens em peso do 4,4'-MDI contidas na mistura de isômero de diisocianato, isto é, para produzir uma
25 corrente de MDI puro e uma corrente de Isômero Misturado.

Em uma modalidade alternativa opcional, uma corrente de alimentação de diisocianato misturado [Mlx] é usada para produzir simultaneamente duas correntes de diisocianato misturado [Mly e Mlz] onde $x = 60$ a 80 , $y = 80$ a 95 e $Z = 48$ a 54 de preferência $x = 63$ a 75 , $y = 85$ a 93 e

$z = 49$ a 52 , onde x , y e z são porcentagens em peso do isômero de 4,4'-MDI contidos na mistura de isômero de diisocianato, ou seja, para produzir duas correntes de Isômeros Misturados.

Em ainda mais uma modalidade alternativa, uma corrente de alimentação de diisocianato misturado $[Mlx]$ é usado para produzir simultaneamente duas correntes misturadas de diisocianato $[Mly$ e $MLz]$ onde $x = 8$ a 20 , $y = 1$ a 3 e $z = 20$ a 40 de preferência $x = 12$ a 18 , $y = 1,5$ a $2,8$ e $z = 30$ a 37 , onde x , y e z são porcentagens em peso do isômero de 4,4'-MDI contidas na mistura de isômeros de diisocianato.

Em ainda mais modalidades alternativas, a presente invenção pode ser usada em combinação com outras operações do processo de modificação de correntes de diisocianato MDI, por exemplo, para otimizar a eficiência e a economia de um multi-produto de diisocianato MDI e poliisocianato PMDI fabricando facilidade tal como única ou múltipla planta de coluna de destilação fracionada ou planta de cristalização convencional tal como cristalizadores estáticos ou dinâmicos. Em ainda mais modalidades alternativas, o controle do processo pode ser alcançado por meio de análise on-line ou off-line de um ou mais do produto e correntes de alimentação utilizando técnicas bem conhecidas por aqueles especialistas no assunto, tais como métodos com base em técnicas espectroscópicas (UV-Vis, IR, NIR, etc), ou técnicas cromatográficas (cromatografia gasosa ou cromatografia líquida e variações, juntamente com uma gama de diferentes técnicas de detecção, etc.) Como alternativa, o processo pode ser controlado com base em temperaturas, pressões, velocidade de escoamento medidas, etc, conhecimento da qual pode ser obtido por tentativa.

Outras vantagens da invenção serão estabelecidas em parte na descrição que se segue, e, em parte, será evidente a partir da descrição, ou pode ser aprendida através da prática da invenção. As vantagens da invenção serão realizadas e alcançadas por meio dos elementos e combinações

particularmente salientados nas reivindicações apenas. É preciso entender que tanto a descrição geral acima e a descrição detalhada a seguir são exemplos e explicativos e não são restritivas da invenção, como reivindicado.

5 A presente invenção pode ser entendida mais rapidamente por referência à seguinte descrição detalhada das modalidades preferidas da invenção e os exemplos nele incluídos e às figuras e a descrição anterior e a seguinte.

10 Figura 1 é uma representação esquemática do diagrama de fases binário puro para o sistema de 4,4'-MDI/2,4'-MDI com base nos pontos de fusão conhecidos (Ulrich, Química e Tecnologia de Isocianatos, John Wiley & Sons, Nova Iorque, ISBN 0-471-96371-2) do 4,4'-MDI [41°C], 2,4'-MDI [35°C] e o eutético binário puro de 40% de 4,4'-MDI e 60% do 2,4'-MDI [14°C].

15 Figura 2 é uma representação esquemática de um processo de cristalização em suspensão.

Figura 3 é uma representação esquemática do processo de cristalização em suspensão de um exemplo 1 comparativo.

Figura 4 é uma representação esquemática do diagrama de fases binário para um exemplo 1 comparativo.

20 Figura 5 é uma representação esquemática do processo de cristalização em suspensão do exemplo 2.

Figura 6 é uma representação esquemática do diagrama de fases binário para o exemplo 2.

25 Figura 7 é uma representação esquemática do processo de cristalização suspensão do exemplo 3.

Figura 8 é uma representação esquemática do diagrama de fases binário para o exemplo 3.

Figura 9 é uma representação esquemática do processo de cristalização em suspensão do exemplo 4.

Figura 10 é uma representação esquemática do diagrama de fases binário para o exemplo 4.

Figura 11 é uma representação esquemática do diagrama de fases binário puro para o sistema 4,4'-MDI/2,4'-MDI ilustrando uma ou mais "linhas de trabalho".

Antes das presntes composições e métodos serem divulgados e descritos em detalhes, é preciso entender que esta invenção não se limita a qualquer aparelho específico para a realização dos métodos da invenção, a menos que previsto nas reivindicações, como o aparelho pode, naturalmente, variar. Também é preciso ser entendido que a terminologia utilizada aqui é para o propósito de descrever modalidades particulares apenas e não se destina a ser um fator limitante.

Como usados no relatório e nas reivindicações apenas, as formas singulares "a", "um" e "a" incluem referências no plural a menos que o contexto claramente indique o contrário. Assim, por exemplo, a referência "uma impureza" inclui as misturas de impurezas.

Intervalos podem ser expressos aqui, a partir de "cerca" um valor particular, e/ou "cerca" outro valor particular. Quando tal uma variação é expressa, outra modalidade inclui desde o valor particular e/ou a o outro valor particular. Da mesma forma, quando os valores são expressos como uma aproximação, pelo uso do antecedente "cerca", será entendido que o valor particular forma outra modalidade. Vai ser mais entendido que os pontos de extremidade de cada uma das faixas são significativas tanto em relação ao outro ponto de extremidade, e independentemente dos outros pontos de extremidade.

Também é para ser entendido que enquanto a descrição é limitada a composições definidas por seus conteúdos de 4,4'-MDI e 2,4'-MDI pode, naturalmente, na prática, ser pequenas quantidades de impurezas presentes, tais como, mas não limitadas a 2,2'-MDI, isômeros de tri-

isocianato, mono-isocianatos, impurezas cloradas e outras impurezas halogenados, grupo metila contendo impurezas e outras impurezas comumente presentes em correntes de processo deste tipo.

A descrição seguinte, prevista no esclarecimento da invenção é dada no contexto de processamento das composições de diisocianato onde 4,4'-MDI é o isômero principal presente, mas é preciso entender que em outras modalidades, onde 2,4'-MDI é o isômero principal presente também são considerados como parte da presente invenção.

Processos de cristalização fracionada para separar isômeros de 4,4' e 2,4'-MDI geralmente podem ser entendidos em termos do diagrama de fases relevantes (Figura 1). Uma composição isômero misturado é resfriado até que sólidos de 4,4'-MDI puro comecem a se formar. Resultados de resfriamento continuado na formação de um sólido adicional enquanto a composição da fase líquida (Licor Mãe) muda seguindo a linha liquidus do diagrama de fases, tornando-se cada vez mais ricas em isômero de 2,4'-MDI.

Nota-se que, na prática, a presença de impurezas tais como 2,2'-MDI, isômeros de tri-isocianato, etc na alimentação vai afetar a composição exata e o ponto de congelamento do último líquido a se solidificar. Isto pode ser determinado por tentativa.

O processo de cristalização em suspensão consiste de cristalização e seções de separação sólido/líquido [coluna de lavagem]. Os cristais são formados na seção de cristalização que inclui um vaso de crescimento onde os cristais podem crescer. Os cristais são separados do líquido na seção de separação, onde os cristais são também fundidos para formar o Produto 1 (Figura 2). O Licor Mãe pode ser dividido em uma corrente de reciclagem e uma segunda corrente de produto - Produto 2. A seção de cristalização consiste em um sistema de circulação de suspensão [para circular a suspensão sobre o vaso de crescimento, através do cristalizador externo], um tambor cristalizador [onde a suspensão é resfriada

através da parede fria raspada], o vaso de crescimento [que fornece o tempo de residência para que os cristais crescem ao tamanho necessário] e um tanque de alimentação com sobrecarga [que armazena a alimentação e mantém a unidade inteira líquida completa]. Alternativamente, a seção de
5 cristalização poderia ter um outro projeto, por exemplo, consistindo de um vaso de suspensão com um agitador.

A corrente de alimentação entra na seção de cristalização onde é geralmente misturada com uma corrente de reciclo do Licor Mãe. Essa mistura é resfriada de modo que os cristais puros de 4,4'-MDI se formem e
10 cresçam. A temperatura neste momento é ajustada a fim de obter uma temperatura da suspensão de saída da seção de cristalização. A temperatura da suspensão é convencionalmente controlada através do controle do fluxo de reciclagem do licor mãe para o cristalizador. No entanto, em certas circunstâncias, a unidade pode ser operada sem o licor mãe de reciclagem,
15 caso em que a temperatura pode ser controlada através de alguns recirculações da fase pura fundida. A carga de resfriamento do cristalizador determina a quantidade de cristais em suspensão. Esta carga de resfriamento é convencionalmente variada alterando a temperatura do líquido de resfriamento. Controle da temperatura da suspensão determina a quantidade
20 de cristais formados e a composição da fase líquida.

É bem conhecido nos processos de cristalização em suspensão em geral, que há um limite diferença de temperatura máxima [ΔT] entre a temperatura de fusão da fase pura [aqui 41°C para 4,4'-MDI] e aquela da suspensão. fim de o processo de operar com sucesso, por exemplo, para
25 garantir a formação de um leito de cristal estável e frente lavagem bem definidas.

A seção de separação consiste de um sistema de coluna de lavagem que compreende uma coluna de lavagem e uma sequência de fusão. Na prática, esses dois tais sistemas podem ser instalados e operados

separadamente de tal forma que pode ser executada enquanto o outro não está em uso por exemplo, quando em manutenção. Os dois sistemas também podem ser operados simultaneamente para maior rendimento.

5 A coluna de lavagem é um dispositivo mecânico de separação sólido-líquido que é vantajosa para o processamento de MDI, porque o ponto de fusão do sólido 4,4'-MDI é próxima da temperatura da suspensão que é alimentado a ela.

10 Em condições de funcionamento em estado estacionário a coluna de lavagem contém um leito de cristal empacotado de 4,4'-MDI com por cima uma placa de filtro de um pistão e abaixo dela um raspador. Os vazios entre os cristais superiores são preenchidos com líquido com a mesma composição como o líquido na seção de cristalização ou seja, o licor mãe, que é relativamente baixo em 4,4'-MDI. A composição deste licor mãe é determinada pela temperatura da suspensão. O líquido nos vazios entre os
15 cristais na parte do fundo será líquido que é elevado em 4,4'-MDI e quase líquido puro de 4,4'-MDI. O lugar onde essas composições líquidas se encontram é chamado de frente de lavagem. A frente de lavagem é localizada em algum lugar dentro do leito de cristal.

20 Um ciclo de lavagem da coluna, a partir desta situação, pode ser descrito assim:

a) curso de pulsação: o pistão se move para cima. O líquido é empurrado para fora do compartimento de topo para o compartimento abaixo da placa de filtro, através de tubulação fora da coluna de lavagem.

25 b) curso de enchimento: o pistão se move ainda mais para cima e cria um espaço acima do leito de cristal. Este espaço é preenchido com a suspensão da seção de cristalização. O curso de enchimento termina quando o pistão alcança sua posição no topo. O líquido no compartimento superior é devolvido à seção de cristalização ou exportados para um tanque de armazenamento.

c) curso de Compressão: O pistão desce e comprime os cristais na suspensão sob a placa de filtro. Líquidos se movem a partir de abaixo da placa de filtro, através da placa de filtro para o compartimento superior, que está aumentando de volume. O curso de compressão é completo quando o novo leito de novo cristal empacotado não pode mais ser comprimido.

d) lavagem e raspagem: O raspador de cristal é ativado após a conclusão do curso de compressão. Ele raspa cristais no fundo do leito de cristal. Esses cristais estão suspensos no estado fundido, com alto teor de 4,4'-MDI que está circulando na sequência de fusão. A pressão é cada vez maior no topo da coluna de lavagem, quer pela bomba de sequência de fusão ou o pistão. A diferença de pressão entre o fundo e o topo do leito de cristal líquido faz mover-se através do leito. Este líquido, consistindo em quase puro 4,4'-MDI fundido, substitui o líquido nos vazios entre os cristais e deixa o compartimento de fundo através da placa de filtro; a frente da lavagem está se movendo para cima. As pressões se equalizam e as paradas de líquido fluindo quando a válvula de lavagem abre. A frente de lavagem desce com o leito de cristal. A frente de lavagem é mantida dentro de um determinado intervalo de posições no leito de cristal, ajustando a relação entre abertura e fechamento da válvula de saída do produto. Lavagem e raspagem é concluída quando o pistão atinge a sua posição inferior. Isso completa o ciclo e a coluna de lavagem está pronta para iniciar um novo ciclo.

O tempo necessário para completar um ciclo completo determina amplamente a capacidade máxima da coluna de lavagem. A capacidade real pode ser reduzida selecionando um tempo de ciclo mais longo do que o tempo de ciclo real. A coluna de lavagem, em seguida, irá manter o pistão na posição inferior, após a conclusão do ciclo, até o tempo do ciclo selecionado tenha sido atingido, antes de iniciar um ciclo novo.

A sequência de fusão consiste em:

- O raspador da coluna de lavagem: os cristais lavados são

raspados do fundo e em suspensão na sequência de fusão.

- A bomba da sequência de fusão: essa bomba faz circular o líquido na sequência de fusão e gera pressão para lavagem.

- O aparelho de fusão: este trocador de calor fornece a energia para fundir os cristais na sequência de fusão.

Assim, o processo total pode ser resumido da seguinte forma:

A suspensão é alimentada na coluna de lavagem, a partir da sequência de circulação principal, durante o curso de enchimento. Os cristais são mantidos sob a placa de filtro e o licor mãe é devolvido a sequência de circulação principal. Parte do retorno do licor mãe é periodicamente enviado para um tanque de armazenamento para manter uma composição constante de líquido e, portanto, a uma temperatura constante de cristalização. Os cristais são raspados do fundo do leito da coluna de lavagem e são suspensos na sequência de fusão. A fusão desses cristais é exportada para um tanque de armazenamento. A montagem e operação de tal equipamento é convencionalmente projetado para fazer o produto de pureza muito elevado, neste caso, muito elevado grau de pureza de 4,4'-MDI [Super Puro MDI].

Surpreendentemente, foi verificado que o controle adequado da temperatura da suspensão na seção de cristalização com o controle adequado da capacidade de resfriamento do cristalizador e com a operação adequada da coluna de lavagem proporciona a solução para o problema de tal forma que a presente invenção fornece um processo para a simultânea produção de "etapa única" de duas misturas específicas de isômeros de diisocianato da série difenilmetano, onde a pureza de ambos das correntes é inferior a 99% de qualquer isômero de MDI único.

Em particular, foi verificado que, usando uma corrente de alimentação de diisocianato misturado [Mlx], onde $x = 80$ a 92 , de preferência $x = 82$ a 88 e refrigerando a secção de cristalização enquanto reciclando uma quantidade controlada de Licor Mãe produzida a partir da coluna de lavagem

de modo que a temperatura da suspensão é controlada a cerca de 25 a 27°C, foi surpreendentemente verificado que com um delta-T de cerca de 15°C duas correntes de produto de diisocianato [Mly e Mlz] podem ser produzidas tais que $y = 97$ a 99 e $z = 60$ a 80 , preferencialmente $y = 97,2$ a $98,5$ e $z = 63$ a 70 , onde x , y e z são porcentagens em peso do isômero de 4,4'-MDI contidas na mistura de isômero de diisocianato ou seja, a composição do produto fundido "puro" é menor do que 99,5% de 4,4'-MDI. Não tinha até então sido reconhecido que um processo amplamente usado especificamente para a preparação de materiais de alta pureza de isômero poderia ser usado de uma forma economicamente vantajosa e eficiente para criar duas tais correntes de isômero de MDI simultaneamente.

Foi verificado também como outra modalidade que, usando uma corrente de alimentação de diisocianato misturado [Mlx] onde $x = 60$ a 80 de preferência $x = 63$ a 75 e refrigerando a seção de cristalização enquanto reciclando uma quantidade controlada [algumas vezes zero] do Licor Mãe produzida a partir da coluna de lavagem tal que a temperatura da suspensão é controlada a cerca de 18 a 20 °C, foi verificado surpreendentemente que duas correntes de produto de diisocianato misturados [Mly e Mlz] podem ser produzidas tais que $y = 80$ a 95 e $Z = 48$ a 54 de preferência $y = 85$ a 93 e $z = 49$ a 52 , onde x , y e z são porcentagens em peso do isômero de 4,4'-MDI contidas na mistura de isômeros de diisocianato. Não tinha até então sido reconhecido que um processo amplamente usado especificamente para a preparação de materiais de alta pureza de isômero pode ser usado de uma forma economicamente vantajosa e eficiente para criar duas correntes de isômero de MDI simultaneamente, quando a composição da mesma corrente mais enriquecida em um dos isômeros contém pelo menos 5% do isômero menor.

Os detalhes do processo vai agora ser exemplificado nos exemplos a seguir.

Exemplo comparativo 1 [Figuras 3 e 4]:

Uma corrente de isômero de MDI contendo 82,7% em peso de 4,4'-MDI foi alimentado com uma taxa de 1,4 ton/h juntamente com cerca de 0,6 ton/h de Licor Mãe reciclado para um cristalizador em suspensão, compreendendo um cristalizador de tambor e um vaso de crescimento de cristais que foi controlado a uma temperatura de 28,7° C criando uma suspensão com cerca de 35% de sólidos. Este material foi separado utilizando uma coluna de lavagem tipo pistão, em uma corrente de isômero de diisocianato de 0,7 ton/h com uma concentração de 71,2% em peso de 4,4' -MDI e uma segunda corrente de isômero de diisocianato de 0,7 ton/h contendo cerca de 99,7-99,8 % em peso de 4,4'-MDI [Super Puro MDI]. O delta-T foi de cerca de 12°C.

Exemplo 2 [Figuras 5 e 6]:

Uma corrente de isômero de MDI contendo 82% em peso de 4,4'-MDI foi alimentado a uma taxa de 2 ton/h juntamente com cerca de 0,9 ton/h de Licor Mãe de reciclado para um cristalizador em suspensão, compreendendo cristalizador de tambor e um vaso de crescimento de cristais que foi controlado a uma temperatura de 25,8°C criando uma suspensão com cerca de 35% de sólidos. Este material foi separado usando um conjunto de duas colunas de lavagem tipo pistão, em uma corrente de isômero de diisocianato de 1 ton/h com uma concentração de 63% em peso de 4,4'-MDI e uma segunda corrente de isômero de diisocianato de 1 ton/h contendo 98,5 % em peso de 4,4'-MDI [MDI puro]. O delta-T foi de cerca de 15°C.

Exemplo 3 [Figuras 7 e 8]:

Uma corrente de isômero de MDI contendo 70% em peso de 4,4'-MDI foi alimentado a uma taxa de 2,4 ton/h juntamente com cerca de 1 ton/h de Licor Mão reciclado de um cristalizador de suspensão, compreendendo um cristalizador de tambor e um vaso de crescimento de cristais que foi controlado a uma temperatura de 19,3°C criando uma

suspensão com cerca de 35% de sólidos. Este material foi separado usando um conjunto de duas colunas de lavagem tipo pistão, em uma corrente de isômero de diisocianato de 1,2 ton/h com uma concentração de 50% em peso de 4,4'-MDI e uma segunda corrente de isômero de diisocianato de 1,2 ton/h contendo 89% em peso de 4,4'-MDI.

Exemplo 4 [Figuras 9 e 10]:

Uma corrente de isômero de MDI contendo 62,5% em peso de 4,4'-MDI foi alimentado a uma taxa de 2,4 ton/h sem qualquer Licor Mãe reciclado de um cristalizador de suspensão compreendendo um cristalizador de tambor e um vaso de crescimento de cristais que foi controlado a uma temperatura de 19,3°C criando uma suspensão com cerca de 35% de sólidos. Este material foi separado usando um conjunto de duas colunas de lavagem tipo pistão, em uma corrente de isômero de diisocianato de 1,2 ton/h com uma concentração de 50% em peso de 4,4'-MDI e uma segunda corrente de isômero de diisocianato de 1,2 ton/h contendo 85 % em peso de 4,4'-MDI.

É evidente que estes resultados exemplificando a invenção ilustram a existência de uma ou mais "linhas de trabalho" sobre o diagrama de fase [Figura 11] possivelmente refletindo o efeito das condições operacionais sobre as características de formação, crescimento e de separação dos cristais de 4,4'-MDI. A existência e uso destas "linhas de trabalho" são também uma característica da presente invenção. Nenhum outro significado de "linha de trabalho", tais como solidus, "pseudo-solidus", "solução de estado sólido" ou outras é pretendido ou implicado pela adição dessas linhas para o diagrama de fase.

Embora a invenção tenha sido descrita em detalhe no anterior para o propósito de ilustração, deve ser entendido que tal detalhe é exclusivamente para aquele propósito e que variações podem ser feitas nele por aqueles técnicos no assunto, sem se afastar do espírito e escopo da invenção, exceto como ele pode ser limitado pelas reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção simultânea e contínua de duas misturas diferentes caracterizado pelo fato de ser predominantemente diisocianato de 4,4'-difenilmetano e diisocianato de 2,4'-difenilmetano, compreende a etapa de separar uma corrente de alimentação do isômero de diisocianato de difenilmetano misturados [Mlx] por um processo em uma única etapa de cristalização de uma suspensão em meio fundido em que o processo compreende uma etapa de cristalização em que cristais são formados onde são então separados do líquido em uma etapa de separação subsequente por meio do qual os cristais são fundidos para formar uma das misturas de isômero e por meio do qual o líquido mãe remanescente é dividido em uma corrente de reciclado que é opcionalmente retroalimentado para a seção de cristalização e a segunda mistura de isômero, em duas correntes do isômero de diisocianato de difenilmetano misturados [Mly e Mlz] onde x é 80 a 92, y é 97 a 99 e z é 60 a 80 onde x, y e z são porcentagens em peso do isômero de diisocianato de 4,4'-difenilmetano contido na mistura de isômero de diisocianato de difenilmetano, em que a temperatura da suspensão saindo da seção de cristalização é controlada de 25 a 27°C

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que x é 82 a 88, y é 97,2 a 98,5 e z é 63 a 70.

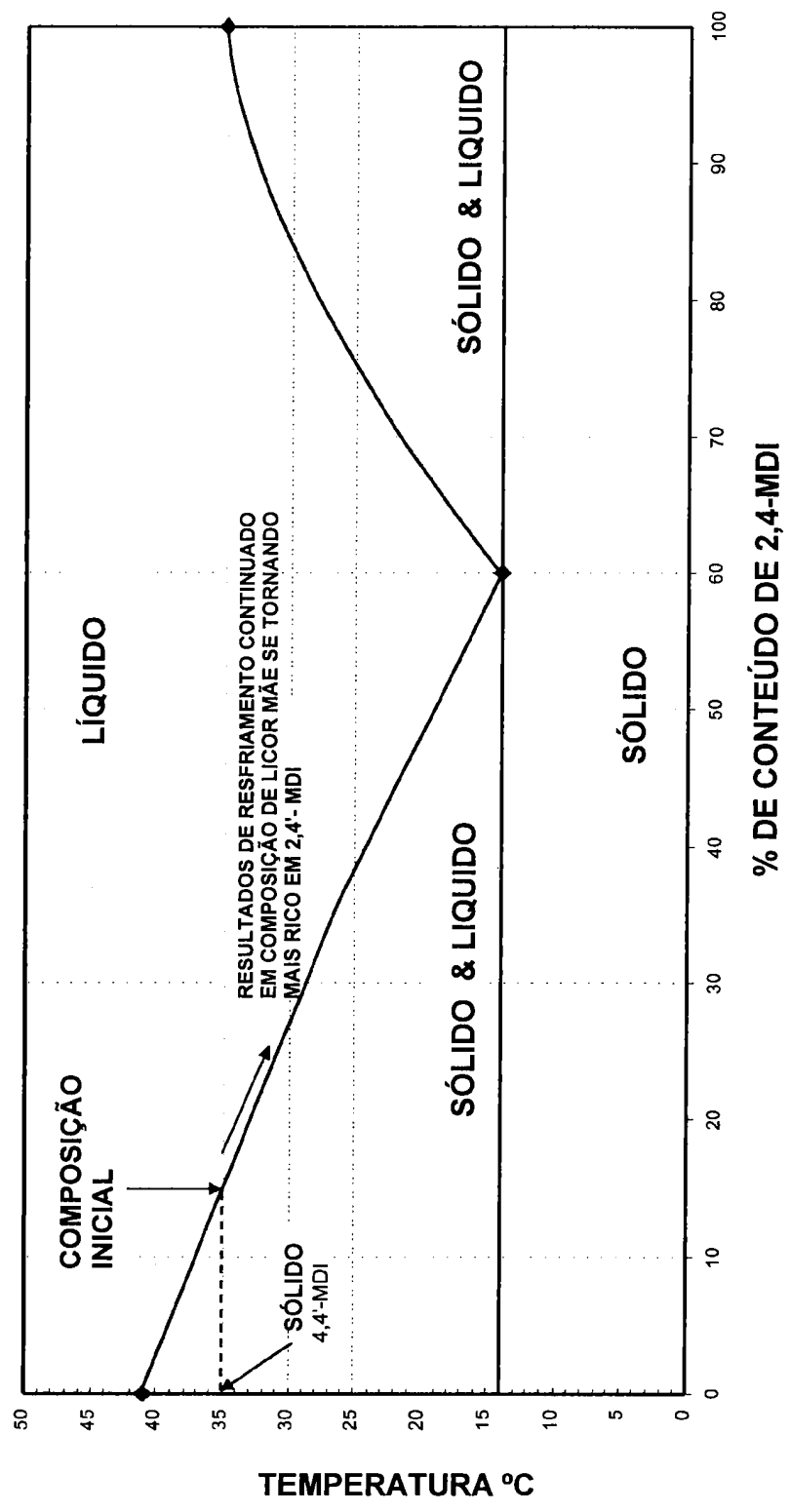


Figura 1

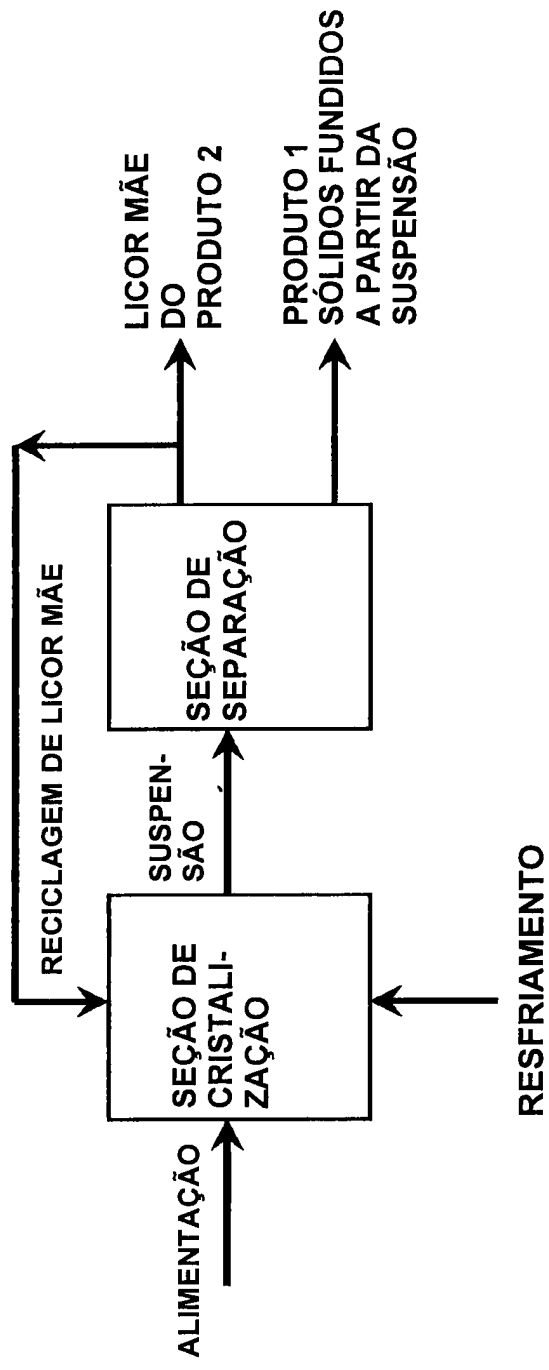


Figura 2

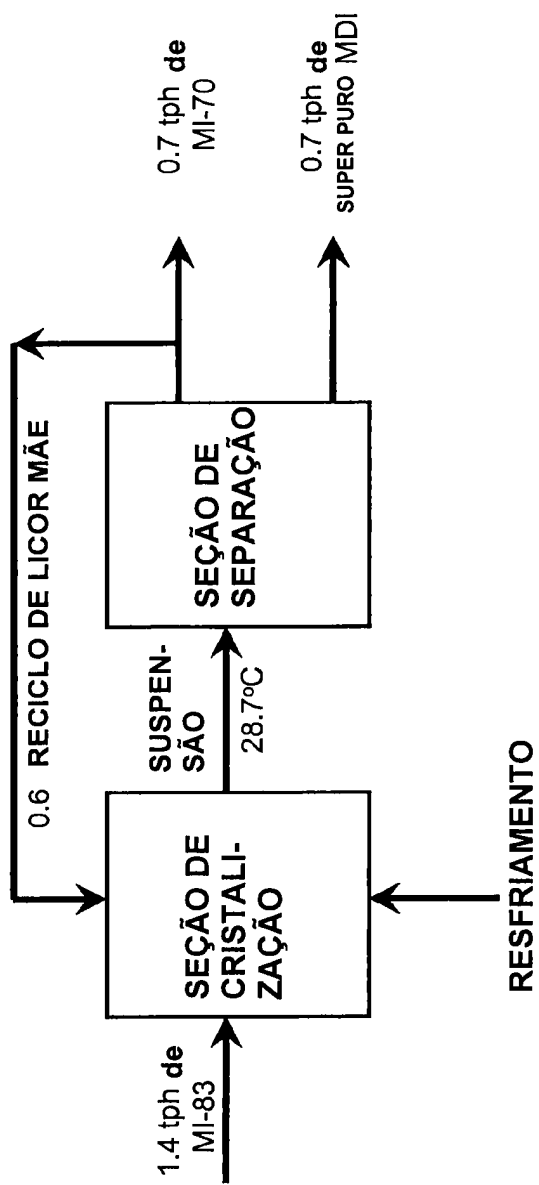


Figura 3

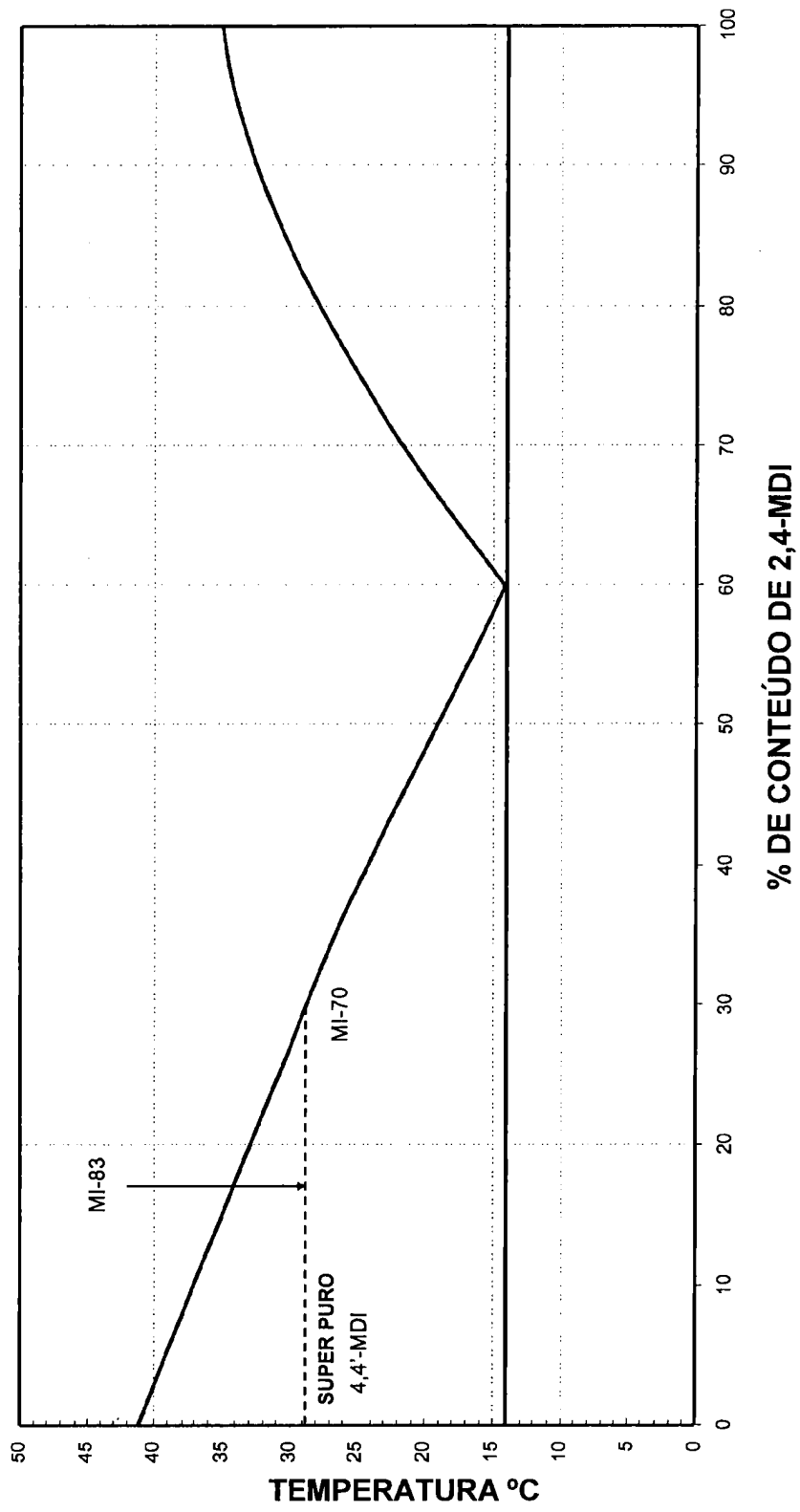


Figura 4

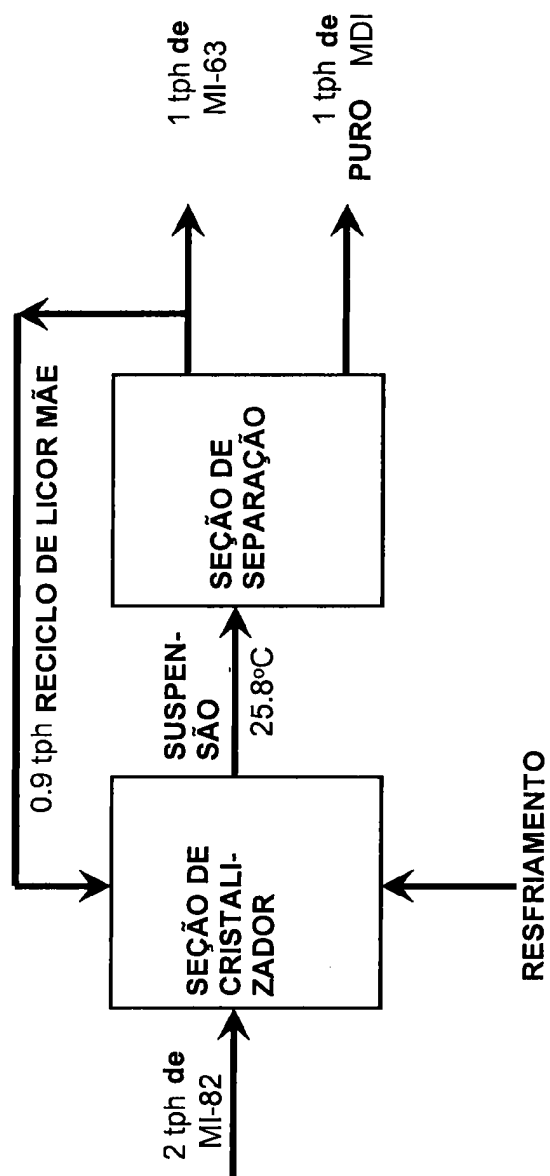


Figura 5

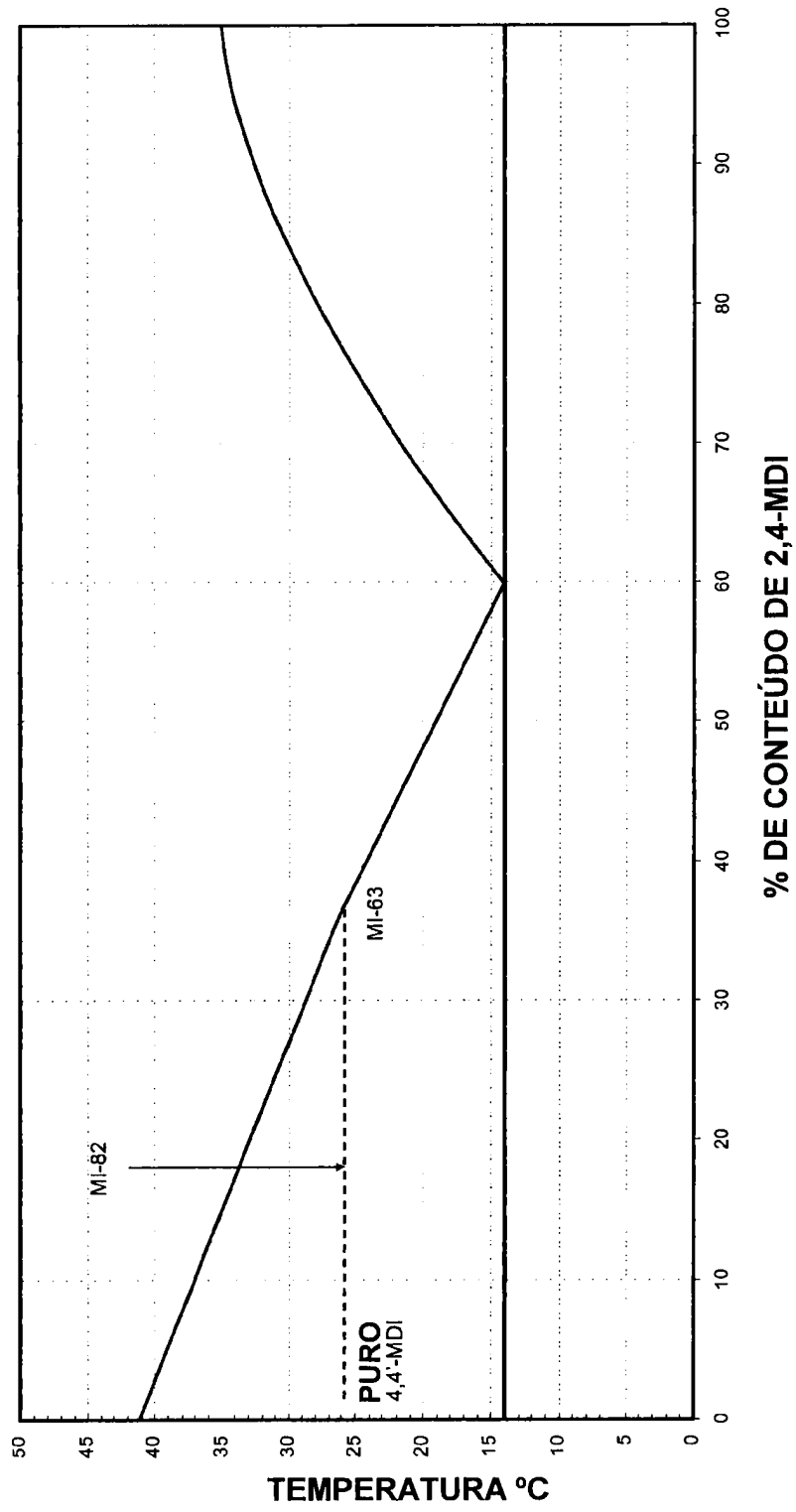


Figura 6

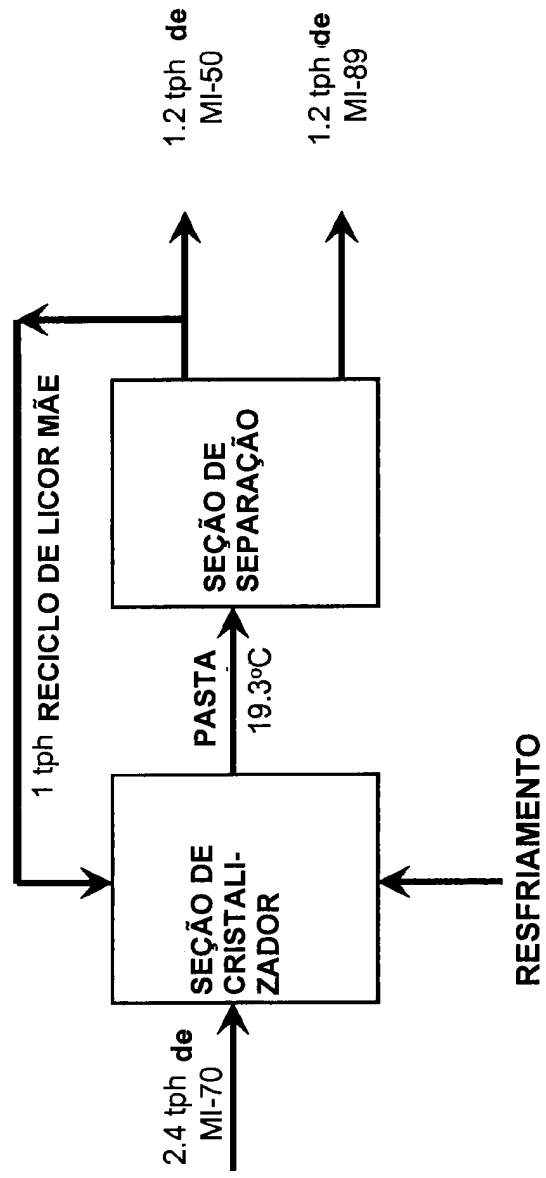


Figura 7

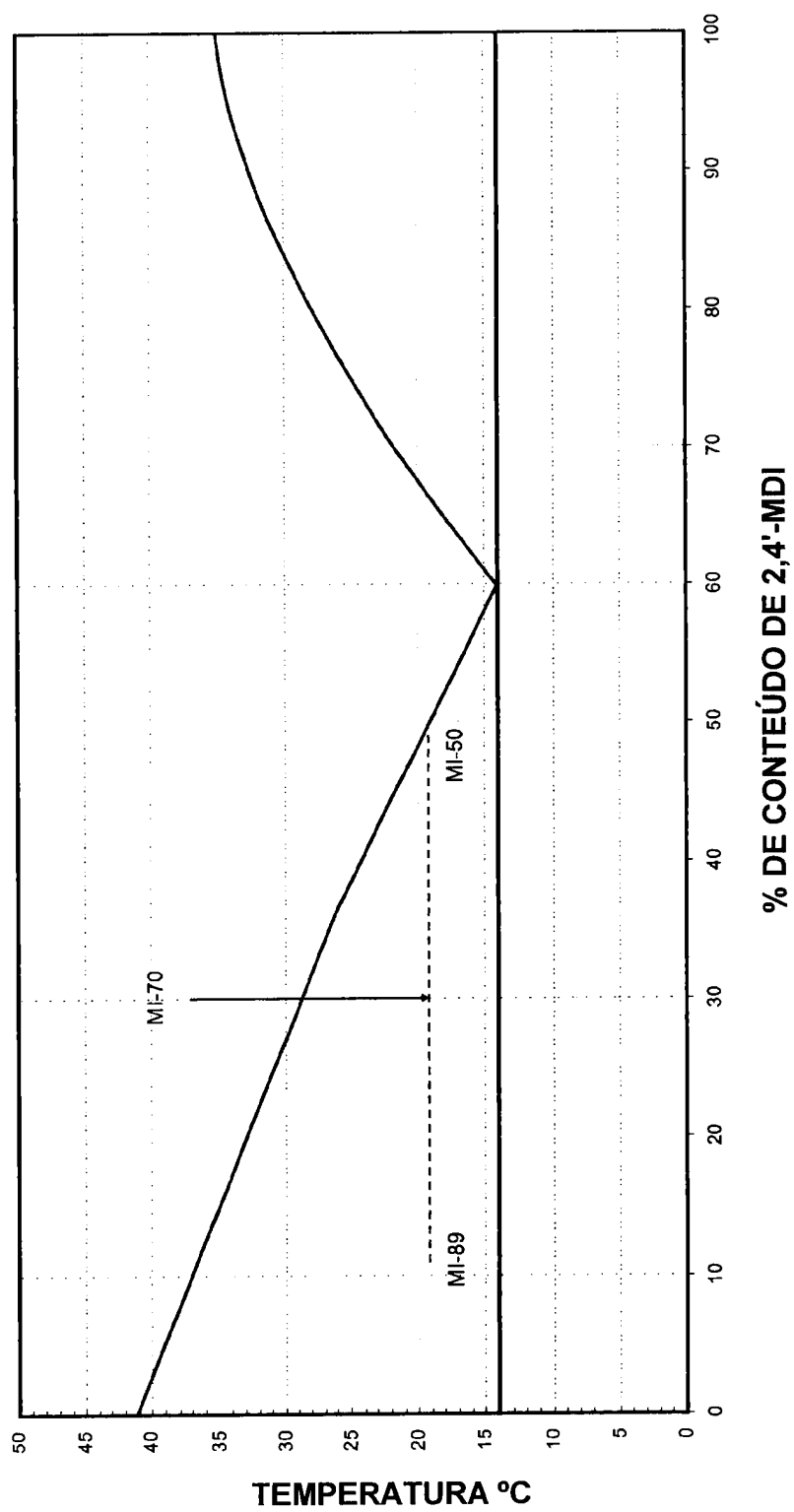


Figura 8

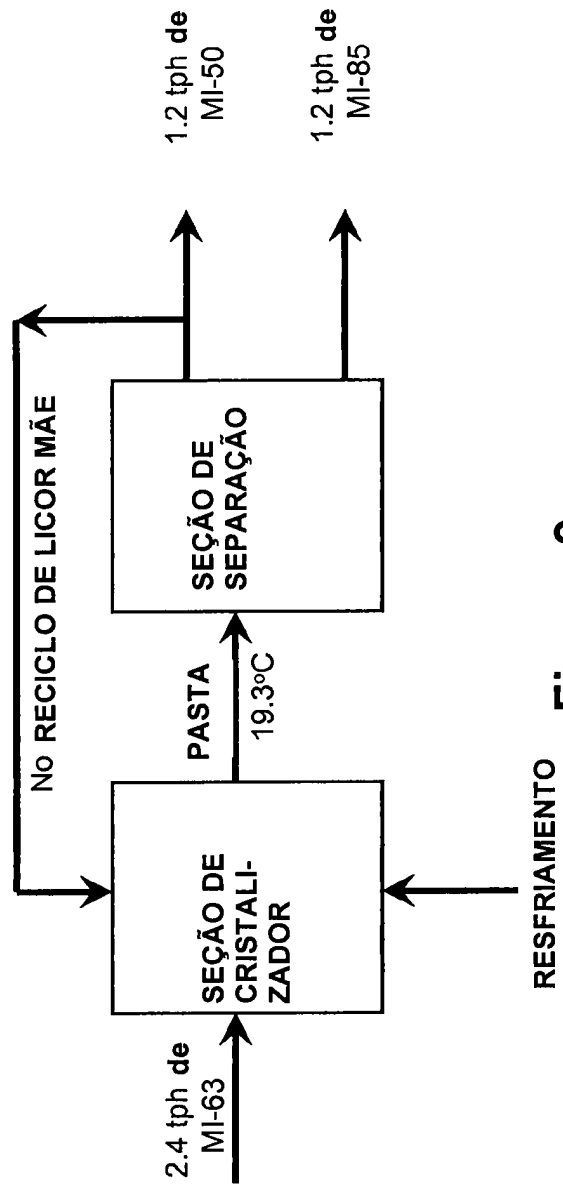
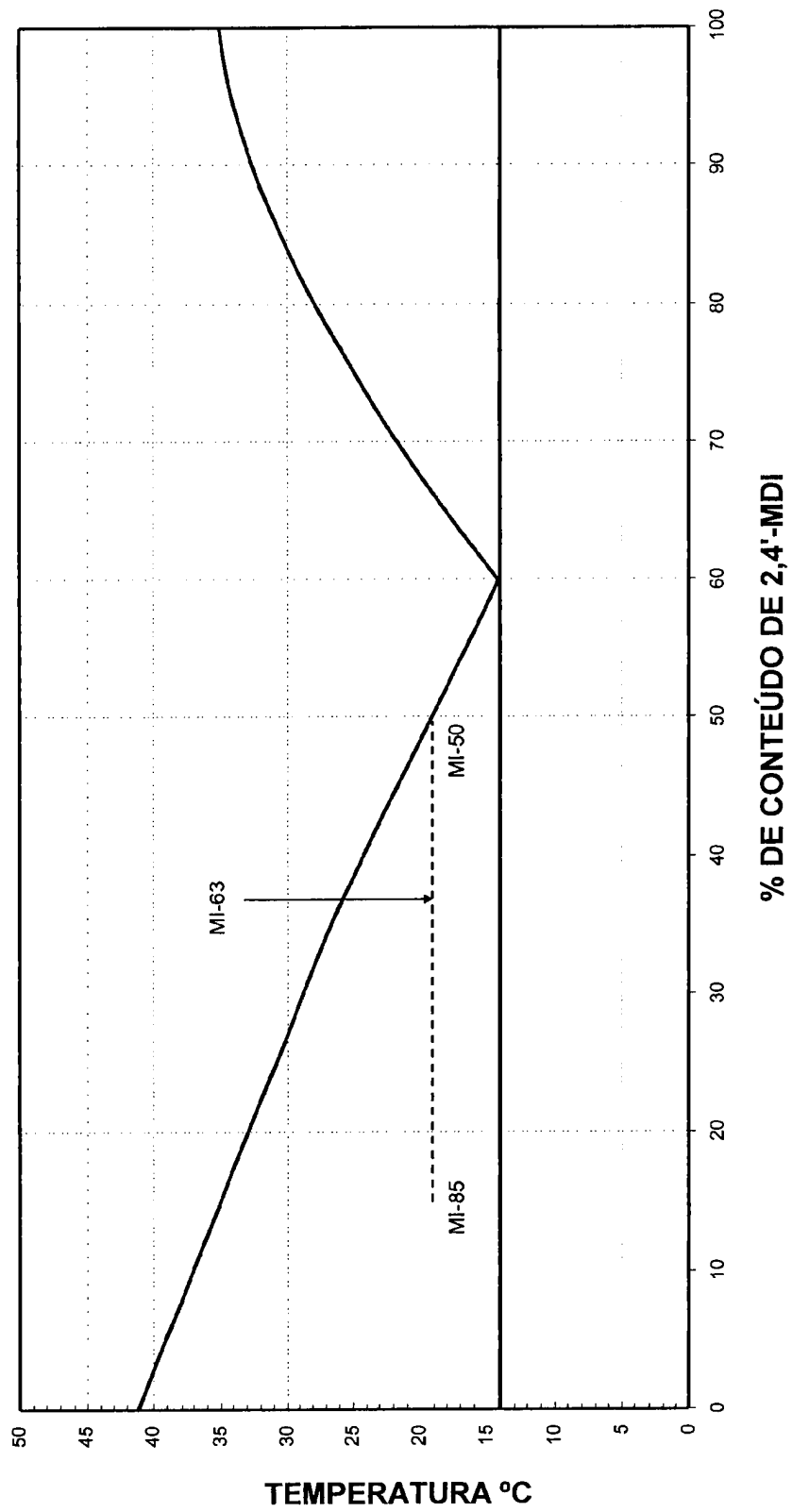
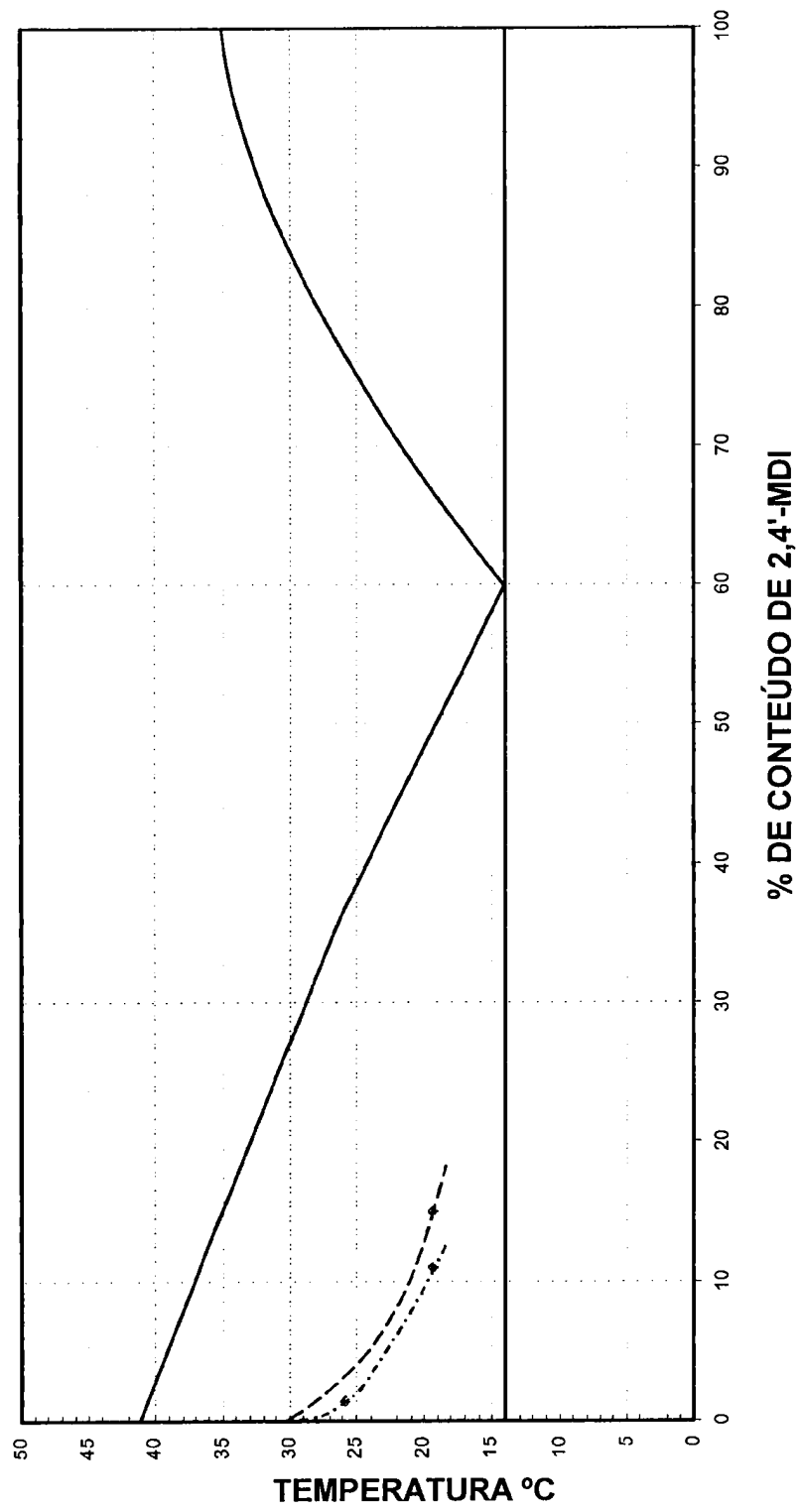


Figura 9

**Figura 10**

**Figura 11**