

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

|  |  |           |
|--|--|-----------|
| (22) Data de pedido: <b>2011.01.18</b>                             | (73) Titular(es):<br><b>BASF SE</b>                      |           |
| (30) Prioridade(s): <b>2010.01.19 EP 10151089</b>                  | <b>CARL-BOSCH-STRASSE 38 67056</b>                       |           |
| (43) Data de publicação do pedido: <b>2012.11.28</b>               | <b>LUDWIGSHAFEN</b>                                      | <b>DE</b> |
| (45) Data e BPI da concessão: <b>2015.08.12</b><br><b>230/2015</b> | (72) Inventor(es):<br><b>ECKHARD STROEFER</b>            | <b>DE</b> |
|  | <b>MICHAEL BOCK</b>                                      | <b>DE</b> |
|  | <b>ROBERT BAUMANN</b>                                    | <b>DE</b> |
|  | <b>BOCK, MICHAEL</b>                                     | <b>DE</b> |
|  | (74) Mandatário:<br><b>NUNO MIGUEL OLIVEIRA LOURENÇO</b> |           |
|  | <b>RUA CASTILHO, Nº 50 - 9º 1269-163 LISBOA</b>          | <b>PT</b> |

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ISOCIANATOS POR DISSOCIAÇÃO TÉRMICA DE CARBAMATOS**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A UM PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ISOCIANATOS POR DISSOCIAÇÃO TÉRMICA DE CARBAMATOS, IGUALMENTE CONHECIDOS COMO ÉSTERES DE ÁCIDO CARBÂMICO OU URETANOS. A DISSOCIAÇÃO DE CARBAMATOS TEM VINDO A ADQUIRIR UMA IMPORTÂNCIA CRESCENTE COMO PROCESSO ISENTO DE FOSGÉNIO PARA A PRODUÇÃO DE ISOCIANATOS. PARA A REALIZAÇÃO TÉCNICA DA DISSOCIAÇÃO DE CARBAMATOS TÊM VINDO A SER SUGERIDOS DIFERENTES APARELHOS, PARTICULARMENTE COLUNAS (NA EP 0 795 543), REATORES DE LEITO LUIDIFICADO (NA EP 555 628 E NA DE 199 07 648), EVAPORADORES DE PELÍCULA DESCENDENTE OU DE CAMADA FINA (NA EP 0 092 738). A DISSOCIAÇÃO DE CARBAMATOS PODE SER REALIZADA EM FASE LÍQUIDA OU EM FASE GASOSA. O PROBLEMA NA DISSOCIAÇÃO TÉRMICA DE CARBAMATOS É A FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS MACROMOLECULARES, PRODUZIDOS PELA REACÇÃO POSTERIOR DOS PRODUTOS DE DISSOCIAÇÃO CONSIGO MESMOS OU COM AS MATÉRIAS-PRIMAS. OS REFERIDOS SUBPRODUTOS PODEM CONDUZIR A DEPOSIÇÕES NOS APARELHOS, LIMITANDO O FUNCIONAMENTO CONTÍNUO E CONDUZINDO A PERDAS DE RENDIMENTO. OS RESÍDUOS CONTÊM PARTICULARMENTE ALOFANATOS E ISOCIANURATOS. OS SUBPRODUTOS SÃO IGUALMENTE PRODUZIDOS PELA REACÇÃO DE SEMIURETANOS (SEMICARBAMATOS, QUER DIZER UM COMPOSTO DIFUNCIONAL QUE CONTÉM UMA FUNÇÃO DE URETANO E DE ISOCIANATO, INTERMEDIÁRIOS NA DISSOCIAÇÃO DE BISURETANOS) CONSIGO MESMOS. PARA EVITAR ESTES PROBLEMAS OS PRODUTOS DE DISSOCIAÇÃO, ISOCIANATO E ÁLCOOL, DO GÁS DE DISSOCIAÇÃO DE CARBAMATO TÊM DE SER TANTO QUANTO POSSÍVEL RAPIDAMENTE SEPARADOS UM DO OUTRO DO GÁS DE DISSOCIAÇÃO DE CARBAMATO. ALÉM DISSO É CONHECIDO QUE O PROBLEMA DA REACÇÃO INVERSA OU DA REACÇÃO POSTERIOR NO DECORRER DA DISSOCIAÇÃO PODE SER REDUZIDO PELO FACTO DE

A DISSOCIAÇÃO DE CARBAMATO SER REALIZADA NA PRESENÇA DE AGENTES SOLVENTES, CONSIDERANDO QUE A VELOCIDADE DE REAÇÃO DA REAÇÃO INVERSA DE ISOCIANATO E DE ÁLCOOL (URETANIZAÇÃO) COMO IGUALMENTE AS REAÇÕES POSTERIORES, CONFORME É CONHECIDO, DEPENDEM DO AGENTE SOLVENTE E DA DILUIÇÃO PELO AGENTE SOLVENTE. POR EXEMPLO J. H. SAUNDE E K. C. FRISCH: POLYURETANES, CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, 1962, PÁG. 146, TABELA 10, DIVULGA INDICAÇÕES RELATIVAS À REATIVIDADE DE ISOCIANATOS COM ÁLCOOIS NA PRESENÇA DE DIFERENTES AGENTES SOLVENTES.

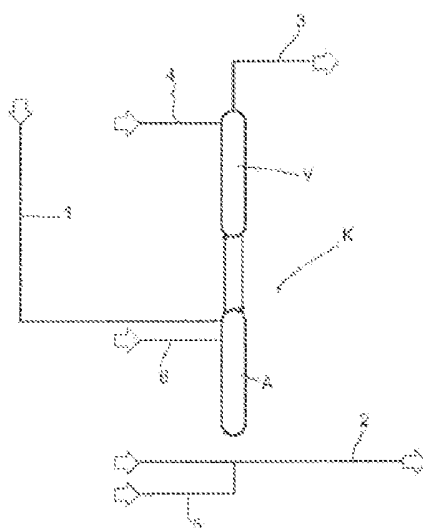
## **RESUMO**

### **"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ISOCIANATOS POR DISSOCIAÇÃO TÉRMICA DE CARBAMATOS"**

A presente invenção refere-se a um processo para a produção de isocianatos por dissociação térmica de carbamatos, igualmente conhecidos como ésteres de ácido carbâmico ou uretanos. A dissociação de carbamatos tem vindo a adquirir uma importância crescente como processo isento de fosgênio para a produção de isocianatos. Para a realização técnica da dissociação de carbamatos têm vindo a ser sugeridos diferentes aparelhos, particularmente colunas (na EP 0 795 543), reatores de leito fluidificado (na EP 555 628 e na DE 199 07 648), evaporadores de película descendente ou de camada fina (na EP 0 092 738). A dissociação de carbamatos pode ser realizada em fase líquida ou em fase gasosa. O problema na dissociação térmica de carbamatos é a formação de subprodutos macromoleculares, produzidos pela reação posterior dos produtos de dissociação consigo mesmos ou com as matérias-primas. Os referidos subprodutos podem conduzir a deposições nos aparelhos, limitando o funcionamento contínuo e conduzindo a perdas de rendimento. Os resíduos contêm particularmente alofanatos e isocianuratos. Os subprodutos são igualmente produzidos pela reação de semiuretanos (semicarbamatos, quer dizer um composto difuncional que contém uma função de uretano e de isocianato, intermediários na dissociação de bisuretanos) consigo mesmos. Para evitar estes problemas os produtos de dissociação, isocianato e álcool, do gás de dissociação de carbamato têm de ser tanto quanto possível rapidamente separados um do outro do gás de dissociação de carbamato. Além disso é conhecido que o problema da reação inversa ou da reação posterior no decorrer da dissociação pode ser

reduzido pelo facto de a dissociação de carbamato ser realizada na presença de agentes solventes, considerando que a velocidade de reação da reação inversa de isocianato e de álcool (uretanização) como igualmente as reações posteriores, conforme é conhecido, dependem do agente solvente e da diluição pelo agente solvente. Por exemplo J. H. Saunders e K. C. Frisch: Polyuretanes, Chemistry and Technology, 1962, Pág. 146, Tabela 10, divulgam indicações relativas à reatividade de isocianatos com álcoois na presença de diferentes agentes solventes.

FIG.1



### DESCRIÇÃO

#### **"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ISOCIANATOS POR DISSOCIAÇÃO TÉRMICA DE CARBAMATOS"**

A presente invenção refere-se a um processo para a produção de isocianatos por dissociação térmica de carbamatos, igualmente conhecidos como ésteres de ácido carbâmico ou uretanos.

A dissociação de carbamatos tem vindo a adquirir uma importância crescente como processo isento de fosgénio para a produção de isocianatos. Para a realização técnica da dissociação de carbamatos têm vindo a ser sugeridos diferentes aparelhos, particularmente colunas (na EP 0 795 543), reatores de leito fluidificado (na EP 555 628 e na DE 199 07 648), evaporadores de película descendente ou de camada fina (na EP 0 092 738). A dissociação de carbamatos pode ser realizada em fase líquida ou em fase gasosa.

O problema na dissociação térmica de carbamatos é a formação de subprodutos macromoleculares, produzidos pela reação posterior dos produtos de dissociação. Os referidos subprodutos podem conduzir a deposições nos aparelhos, limitando o funcionamento contínuo e conduzindo a perdas de rendimento. Os resíduos contêm particularmente alofanatos e isocianuratos. Os subprodutos são igualmente produzidos pela reação de semiuretanos (semicarbamatos, quer dizer um composto difuncional que contém uma função de uretano e de isocianato, intermediários na dissociação de bisuretanos) consigo mesmos.

Para evitar os referidos problemas os produtos de dissociação, isocianato e álcool, do gás de dissociação de

carbamato têm de ser tanto quanto possível rapidamente separados um do outro.

Além disso é conhecido que o problema da reação inversa ou da reação posterior na dissociação pode ser reduzido pelo facto de a dissociação de carbamato ser realizada na presença de agentes solventes, considerando que a velocidade de reação da reação inversa de isocianato e de álcool (uretanização) como igualmente as reações posteriores, conforme é conhecido, dependem do agente solvente e da diluição pelo agente solvente. Por exemplo J. H. Saunders e K. C. Frisch: *Polyuretanes, Chemistry and Technology*, 1962, Pág. 146, Tabela 10, divulgam indicações relativas à reatividade de isocianatos com álcoois na presença de diferentes agentes solventes.

Devido à diluição dos produtos de dissociação de carbamato com um agente solvente inerte é oprimida a formação de subprodutos macromoleculares; simultaneamente o agente solvente serve para a purga dos referidos subprodutos reduzindo-se a incrustação dos aparelhos.

A JP-2 250857 descreve um processo para a produção de isocianatos por dissociação térmica de carbamatos e por separação por destilação da mistura reacional da dissociação de carbamatos numa coluna com uma secção de enriquecimento e com uma secção de esgotamento, na presença de um agente solvente inerte, em que o álcool é extraído enquanto componente do fluxo de topo e o isocianato é extraído enquanto componente do fluxo de fundo. Preferencialmente o agente solvente pode ser ciclohexilbenzeno, que é alimentado em estado gasoso na zona inferior da coluna.

A EP-B 0 795 543 descreve agentes solventes particularmente adequados para a dissociação térmica de carbamatos, que apresentam um ponto de ebulição definido ou um intervalo de ebulição estreito, e, que são obtidos como corte de destilação de líquidos termoestáveis, selecionados do grupo dos ortoísómeros, metaisómeros e paraísómeros de fenoxibifenilo. Através da utilização de agentes solventes desta natureza na dissociação térmica de carbamatos em colunas pode ser reduzida a temperatura de fundo da coluna, mediante o mesmo rendimento de dissociação e uma temperatura média inalterada na parte reacional, pelo que é significativamente reduzida a formação de subprodutos e de produtos de craqueamento no fundo da coluna. A desvantagem deste processo reside no facto de o refluxo no topo da coluna ser constituído em grande parte por álcool e por o fenoxibifenilo estar pouco comercialmente disponível e, por conseguinte, ser dispendioso.

É igualmente conhecido reduzir a velocidade da formação de uretanos por adição de inibidores. Como inibidores da formação de uretanos são conhecidos por exemplo ácido clorídrico, cloreto de benzoil ou ácido p-toluenosulfónico (comparar Örtel: Poliuretano, 2.<sup>a</sup> edição, 3.4.2, pág. 92).

Por conseguinte a presente invenção tem por objetivo divulgar um processo para a produção de isocianatos aromáticos ou alifáticos por dissociação térmica de carbamatos correspondentes, que permita rendimentos elevados e uma parte reduzida de subprodutos com poucas incrustações.

Este objetivo é alcançado através de um processo para a produção de isocianatos por dissociação térmica de carbamatos e por separação por destilação da mistura

reacional da dissociação de carbamatos, que contém o isocianato correspondente e o álcool correspondente, numa coluna com uma secção de enriquecimento e com uma secção de esgotamento, em que o carbamato é introduzido entre a secção de enriquecimento e a secção de esgotamento e em que o isocianato é extraído da coluna enquanto componente do fluxo de fundo e o álcool enquanto componente do fluxo de topo, na presença de um agente solvente inerte, caracterizado por como agente solvente inerte ser utilizado um composto de ponto de ebulição intermédio com um ponto de ebulição entre o ponto de ebulição do isocianato e o ponto de ebulição do álcool nas condições operacionais da dissociação de carbamatos, que é alimentado como refluxo externo em estado líquido, numa pureza > 95% em peso, em relação ao peso total do refluxo externo, na zona superior da secção de enriquecimento e como fluxo sobreaquecido em estado gasoso num ou em vários pontos na secção de esgotamento.

A adição de agentes solventes inertes para a diluição do gás de dissociação de carbamato e, por conseguinte, a redução da formação de subprodutos é conhecida. Inerte, conforme é habitual, significa que o agente solvente nas condições de processo não reage com os componentes da mistura reacional.

Verificou-se que através da adição de um agente solvente inerte, que é um composto de ponto de ebulição intermédio, quer dizer que apresenta um ponto de ebulição entre o ponto de ebulição do isocianato e o ponto de ebulição do álcool em condições operacionais, e, que é utilizado com elevada pureza, quer dizer com uma pureza > a 95% em peso, simultaneamente pode ser alcançado que no topo da coluna o álcool correspondente ao carbamato pode ser obtido com uma pureza elevada, sem que o refluxo contenha álcool.



Considerando que deste modo é reduzida ou excluída a presença de álcool no refluxo líquido na coluna, a reação inversa dos produtos de dissociação para carbamato na secção de enriquecimento é lentificada. Quando, pelo contrário, o refluxo é gerado por álcool puro, a secção de enriquecimento apresenta concentrações elevadas de álcool. Para alcançar um deslocamento do equilíbrio máximo na direção dos produtos de dissociação isocianato e álcool, o álcool tem de ser removido do sistema tão rapidamente quanto possível. Além disso é vantajoso quando na secção de enriquecimento são utilizados pacotes de alto rendimento com pouca perda de pressão com um *holdup* inferior a 5% sobre o volume de tubos vazios, para lentificar a reação.

A dissociação de carbamatos é realizada sobretudo na secção de esgotamento da coluna.

A reação é altamente endotérmica. Tem de ser realizada com um tempo de permanência curto, com pouca mistura inversa.

Quando a temperatura de dissociação selecionada é muito elevada, por exemplo superior a 300°C, a secção de esgotamento pode compreender um ou vários evaporadores de película descendente conectados uns após os outros. Contudo, quando a temperatura de dissociação é mais reduzida, por exemplo inferior a 300°C, preferencialmente são usados pratos de tempo de permanência, para alcançar o rendimento alvo.

A secção de esgotamento da coluna, em que é realizada a dissociação de carbamatos, preferencialmente é realizada como evaporador de película descendente ou como prato de tempo de permanência.

Como pratos de tempo de permanência podem ser selecionados por ex. pratos de túnel, pratos Thormann ou pratos Lord, preferencialmente pratos Lord conforme descritos na EP 1493475B1. Os pratos podem igualmente ser aquecidos com vapor pela parte de baixo, para disponibilizar energia adicional para a reação endotérmica.

Preferencialmente a secção de esgotamento é dimensionada de modo que no evaporador de fundo é alcançada a medida desejada da dissociação de carbamatos, em geral mais de 99% do carbamato utilizado.

Para aumentar o tempo de permanência é igualmente possível uma sequência de evaporadores de película descendente com redistribuição através de um distribuidor para o evaporador de película descendente subsequente respetivamente.

Vantajosamente o ou os evaporadores de película descendente ou os pratos de tempo de permanência conectados uns após os outros podem apresentar um revestimento catalítico.

Quando são utilizados pratos de tempo de permanência ou particularmente pratos Lord, pode ser utilizado um catalisador heterogéneo imobilizado ou um catalisador de suspensão sobre os pratos.

A dissociação de carbamatos é realizada a uma temperatura compreendida entre 210°C e 400°C.

No processo de acordo com a presente invenção podem ser utilizados carbamatos convencionais (igualmente designados por ésteres de ácido carbâmico ou por uretanos), preferencialmente biscarbamatos, para a dissociação. Estes

carbamatos geralmente baseiam-se na conversão geralmente conhecida de aminas, preferencialmente de diaminas ou poliaminas, preferencialmente de diaminas, com ureia e com pelo menos um álcool.

Particularmente preferencialmente a conversão da diamina ou da poliamina em carbamatos correspondentes com carbonatos na presença de alcoolatos como base é realizada conforme descrito na WO 2009/115538.

Como álcoois para a produção dos carbamatos em princípio são adequados todos os álcoois alifáticos. Preferencialmente são selecionados aqueles, cujos pontos de ebulição são suficientemente diferentes do ponto de ebulição dos isocianatos, para assegurar uma dissociação ótima. Particularmente preferencialmente para a produção de carbamatos são utilizados álcoois monohídricos alifáticos com 1 a 4 átomos de C por molécula, quer dizer metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol e/ou isobutanol. Preferencialmente são utilizados álcoois com pelo menos um heteroátomo de oxigénio, particularmente 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-propoxietanol, 2-butoxietanol, 2-metoxi-1-propanol e/ou 1-metoxi-2-propanol.

Como aminas preferencialmente são utilizadas 2,4- e/ou 2,6-toluenodiamina (TDA), 2,2'-, 2,4'- e/ou 2,6-diamino difenilmetano (MDA) e/ou homólogos mais elevados (polifenileno polimetileno poliamina, pMDA), 1,6-hexametilenodiamina (HDA), 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano (doravante igualmente designado por isoforona diamina, IPDA), 1,5 e/ou 1,8-diaminonaftalina, 4,4'-diaminodifenil, 1,3- e/ou 1,4-diaminobenzeno, 2,4- e/ou 2,6-hexahidrotoluenodiamina e/ou 4,4'-, 2,4'- e/ou 2,2'-

diciclohexilmetanodiamina. As estruturas das aminas utilizadas determinam as estruturas dos isocianatos obteníveis após a dissociação térmica. Particularmente preferencialmente os uretanos utilizados baseiam-se em 2,4-e/ou 2,6-toluenodiamina (TDA) 2,2'-, 2,4'- e/ou 2,6-diaminodifenilmetano (MDA) e/ou homólogos mais elevados (polifenileno polimetileno poliamina, pMDA), 1,6-hexametilenodiamina (HDA), isoforona diamina (IPDA) e/ou 1,5-diaminonaftalina como componente amina e metanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol ou particularmente isobutanol ou 2-metoxietanol como álcool.

Por conseguinte para a dissociação são utilizados os seguintes diuretanos ou poliuretanos: 2,4- e/ou 2,6-toluenodiisobutiluretano, 2,4- e/ou 2,6-toluenodimetoxietiluretano, 2,4- e/ou 2,6-toluenodipropiluretano, 2,4- e/ou 2,6-toluenodimetiluretano, 1,5-naftilenodiisobutiluretano, 1,5-naftilenodimetoxietiluretano, 1,5-naftilenodipropiluretano, 1,5-naftilenodimetiluretano, 4,4'-, 2,4'- e/ou 2,2'-difenilmetanodiisobutiluretano, 4,4'-, 2,4'- e/ou 2,2'-difenilmetanodimetoxietiluretano, 4,4'-, 2,4'- e/ou 2,2'-difenilmetanodipropiluretano, 4,4'-, 2,4'- e/ou 2,2'-difenilmetanodimetiluretano, polifenilenopolimetilenopolimetoxietiluretano, polifenilenopolimetilenopolimetiluretano, polifenilenopolimetilenopolipropiluretano, polifenilenopolimetilenopoliisobutiluretano, 1,6-hexametildiisobutiluretano, 1,6-hexametilenodimetoxietiluretano, 1,6-hexametilenodipropiluretano, 1,6-hexametilenodimetiluretano, isoforonadiisobutiluretano, isoforonadimetoxietiluretano, isoforonadipropiluretano e/ou

isoforonadimetiluretano, em que podem igualmente ser utilizadas misturas dos uretanos acima referidos para a dissociação.

Particularmente preferencialmente por dissociação térmica dos diuretanos correspondentes são produzidos os seguintes isocianatos: 2,4- e/ou 2,6-toluenodiisocianato (TDI), 2,2', 2,4'- e/ou 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), polifenilenopolimetilenopoliisocianato (pMDI), 1,6-hexametilenodiisocianato (HDI), 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano (isoforonadiisocianato, IPDI) e/ou 1,5-diisocianatonaftalina (NDI).

Preferencialmente como agente solvente inerte é utilizado um agente solvente que apresenta um ponto de ebulição compreendido entre 70°C e 350°C em condições normais.

Particularmente preferencialmente o agente solvente inerte é um composto de ponto de ebulição intermédio com um ponto de ebulição compreendido entre 100°C e 250°C.

Os agentes solventes inertes adequados são particularmente tetralina, difilo (mistura de bifenilo e difeniléter), bifenilo, difeniléter, os isómeros benziltolueno, os isómeros dibenziltolueno, dibenziléter, os isómeros triclorobenzeno, os isómeros diclorotolueno, os isómeros dietiltolueno, os isómeros dietilbenzeno, os isómeros dipropilbenzeno, os isómeros diisopropilbenzeno e/ou os isómeros tetrametilbenzeno.

De acordo com uma forma de realização preferida adicionalmente é alimentado um agente solvente inerte no ponto de alimentação para o carbamato, que é introduzido

para a dissociação. O agente solvente pode ser adicionado no estado líquido, em evaporação (acabado de evaporar totalmente) ou preferencialmente no estado gasoso.

Particularmente preferencialmente trata-se do mesmo agente solvente, que é igualmente alimentado como refluxo externo em estado líquido na secção de enriquecimento e como fluxo sobreaquecido em estado gasoso na zona inferior da secção de esgotamento. Adicionalmente o vapor de água em evaporação ou sobreaquecido pode ser introduzido em vários pontos na secção de esgotamento da coluna.

Vantajosamente o vapor extraído da secção de enriquecimento é rapidamente arrefecido.

Além disso de acordo com a presente invenção o vapor rapidamente arrefecido não é constituído por álcool puro, mas contém 10% em volume a 95% em volume de agente solvente, preferencialmente 50% em volume a 95% em volume de agente solvente.

Em seguida a presente invenção é mais detalhadamente explicada com base nas Figuras assim como em exemplos de realização.

A Figura 1 apresenta uma representação esquemática de uma instalação para a realização do processo de acordo com a presente invenção.

Numa coluna K com uma secção de enriquecimento V e com uma secção de esgotamento A é introduzido um fluxo 1 do carbamato a ser dissociado na zona central da mesma.

Do fundo da secção de esgotamento A é extraído um fluxo 2, que contém o isocianato correspondente, e, no topo da secção de enriquecimento V é extraído um fluxo 3 que contém o álcool correspondente.

Na zona superior da secção de enriquecimento V é adicionado um fluxo 4, que contém um composto de ponto de ebulição intermédio com um ponto de ebulição entre o ponto de ebulição do isocianato extraído pelo fundo e o ponto de ebulição do álcool extraído pelo topo, com uma pureza  $> 95\%$ .

Na zona inferior da secção de esgotamento A é introduzido um fluxo 5, que contém o composto de ponto de ebulição intermédio sobreaquecido em estado gasoso.

Na forma de realização preferida representada na Figura é adicionalmente introduzido um fluxo do mesmo composto de ponto de ebulição intermédio, o fluxo 6, conjuntamente com o carbamato a ser dissociado, o fluxo 1, na zona central da coluna K.

### **Exemplos de realização**

#### **Exemplo 1a: Dissociação acima de 300°C (de acordo com a presente invenção)**

É utilizado um aparelho de dissociação conforme descrito na Figura 1. O aparelho apresenta 6 etapas de dissociação teóricas na secção de enriquecimento V e uma etapa de dissociação teórica na secção de esgotamento A. A secção de esgotamento A é constituída por um conjunto de tubos vertical.

2,5 kg/h de uma solução a 20% em peso de 2,4-tolueno-bis(O-diisobutilcarbamato) (fluxo 1) em 1,2,4-triclorobenzeno são introduzidos a 120°C no aparelho de dissociação acima da secção de esgotamento.

A coluna é operada a uma pressão 10 bar. No ponto de alimentação da coluna são adicionalmente introduzidos 1,0 kg/h a 339°C/10 bar de 1,2,4-triclorobenzeno (fluxo 6). No topo da coluna são introduzidos 2,3 kg/h de 1,2,4-triclorobenzeno (fluxo 4) com uma pureza de 99,5% a 300°C no distribuidor de líquido. A temperatura de fundo é de 348°C. No fundo da coluna são introduzidos 0,053 kg/h de N<sub>2</sub> (fluxo 5) e 0,4 kg/h de 1,2,4-triclorobenzeno em vapor (350°C) para a obtenção do álcool. À saída do fundo da coluna são extraídos 3,6 kg/h de uma mistura (fluxo 2), que contém 248 g/h de 2,4-toluenodiisocianato (TDI), 149 ppm de semicarbamatos e 23,3 g/h de subprodutos de ponto de ebulição elevado. O teor de 1,2,4-triclorobenzeno é de 92,4%.

No topo do aparelho a 318°C são extraídos 2,66 kg/h de uma mistura que contém 8,3% em peso de isobutanol e 0,1% em peso de 2,4-TDI assim como menos de 100 ppm de semicarbamatos.

O 1,2,4-triclorobenzeno (fluxo 6, 4) introduzido em dois pontos respetivamente apresenta a mesma composição (pureza: 99,5%).

O rendimento total de 2,4-TDI no produto de fundo e no produto de topo é de 92,9%.



**Exemplo 1b: Dissociação acima de 300°C (comparação)**

É utilizado um aparelho de dissociação conforme descrito na Figura 1. O aparelho apresenta 6 etapas de dissociação teóricas na secção de enriquecimento V e uma etapa de dissociação teórica na secção de esgotamento A. A secção de esgotamento A é constituída por um conjunto de tubos vertical.

2,5 kg/h de uma solução a 20% em peso de 2,4-tolueno-bis(0-diisobutilcarbamato) (fluxo 1) em 1,2,4-triclorobenzeno são introduzidos a 120°C no aparelho de dissociação acima da secção de esgotamento.

A coluna é operada a uma pressão 10 bar. No ponto de alimentação da coluna são adicionalmente introduzidos 1,0 kg/h a 339°C/10 bar de 1,2,4-triclorobenzeno (fluxo 6). Contudo no topo da coluna não é introduzido 1,2,4-triclorobenzeno, mas um condensador com uma razão de refluxo de 0,8. A temperatura de fundo é de 348°C. No fundo da coluna são introduzidos 0,12 kg/h de N<sub>2</sub> (fluxo 5) e 0,4 kg/h de 1,2,4-triclorobenzeno (350°C) para a obtenção do álcool. À saída do fundo da coluna são extraídos 2,3 kg/h de uma mistura (fluxo 2), que contém 214 g/h de 2,4-TDI, 15 ppm de semicarbamatos e 34,5 g/h de subprodutos de ponto de ebulição elevado. O teor de 1,2,4-triclorobenzeno é de 89,2%.

No topo do aparelho a 296°C são extraídos 1,71 kg/h de uma mistura que contém 12,9% em peso de isobutanol e 1,7% em peso de 2,4-TDI assim como menos de 100 ppm de semicarbamatos. O rendimento total de 2,4-TDI no fundo e no topo é de apenas 89,5%.

**Exemplo 2: Dissociação abaixo de 300°C (de acordo com a presente invenção)**

É utilizado um aparelho de dissociação conforme descrito na Figura 1. O aparelho apresenta 10 etapas de dissociação teóricas na secção de enriquecimento V e 30 etapas de dissociação teórica na secção de esgotamento A. A secção de esgotamento não apresenta qualquer evaporador próprio. Na secção de enriquecimento o aparelho apresenta pacotes de tecido com pouca perda de pressão com um *holdup* inferior a 5% em relação à secção transversal de tubos vazios. A secção de esgotamento é constituída por 30 pratos de tempo de permanência conforme descrito na EP 1493475 B1.

1,0 kg/h de uma solução a 50% em peso de 2,4-tolueno-bis(0-diisobutilcarbamato) (fluxo 1) em 1,2,4-triclorobenzeno são introduzidos a 180°C no aparelho de dissociação acima da secção de esgotamento (etapa 30 pela parte de baixo).

A coluna é operada a uma pressão 4 bar. No ponto de alimentação da coluna (etapa 30 pela parte de baixo) são adicionalmente introduzidos 2,37 kg/h a 281°C de 1,2,4-triclorobenzeno em estado gasoso sobreaquecido (fluxo 6). Além disso na etapa 15 de baixo são introduzidos 0,49 kg/h de 1,2,4-triclorobenzeno sobreaquecido a 281°C. no topo da coluna são introduzidos 0,95 kg/h de 1,2,4-triclorobenzeno com uma pureza de 99,5% a 250°C no distribuidor de líquido. A temperatura de fundo é de 270°C. No fundo da coluna são introduzidos 0,03 kg/h de N<sub>2</sub> (fluxo 5) para a obtenção do álcool e 1,17 kg/h de 1,2,4-triclorobenzeno em estado gasoso a 281°C para a alimentação de energia. À saída do fundo da coluna são extraídos 3,8 kg/h de uma mistura (fluxo 2), que contém 5,1% em peso de 2,4-TDI.

No topo do aparelho a 264°C são extraídos 2,0 kg/h de uma mistura que contém 9,2% em peso de isobutanol e 0,05% em peso de 2,4-TDI assim como menos de 100 ppm de semicarbamatos.

O 1,2,4-triclorobenzeno (refluxo, fluxo 6, etapa 15, fundo) introduzido em quatro pontos respetivamente apresenta a mesma composição (pureza: 99,5%).

Nesta forma de realização preferida não são utilizados evaporadores nem condensadores. Por conseguinte é excluída uma incrustação pelo permutador de calor no separador.

Lisboa, 11 de novembro de 2015

## **REIVINDICAÇÕES**

1. Processo para a produção de isocianatos por dissociação térmica de carbamatos e por separação por destilação da mistura reacional da dissociação de carbamatos, que contém o isocianato correspondente e o álcool correspondente, numa coluna (K) com uma secção de enriquecimento (V) e com uma secção de esgotamento (A), em que o carbamato é introduzido entre a secção de enriquecimento (V) e a secção de esgotamento (A) e em que o isocianato é extraído da coluna (K) enquanto componente do fluxo de fundo (2) e o álcool enquanto componente do fluxo de topo (3), na presença de um agente solvente inerte, **caracterizado por** como agente solvente inerte ser utilizado um composto de ponto de ebulição intermédio com um ponto de ebulição entre o ponto de ebulição do isocianato e o ponto de ebulição do álcool nas condições operacionais da dissociação de carbamatos, que é alimentado como refluxo externo (4) em estado líquido, numa pureza > 95% em peso, em relação ao peso total do refluxo externo (4), na zona superior da secção de enriquecimento (V) e como fluxo sobreaquecido em estado gasoso num ou em vários pontos na secção de esgotamento (A).
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** ser utilizado um agente solvente inerte com um ponto de ebulição compreendido no intervalo entre 70°C e 350°C à pressão atmosférica.
3. Processo de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado por** ser utilizado um agente solvente inerte com um ponto

de ebulição compreendido no intervalo entre 100°C e 250°C.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado por** o álcool ser um álcool monohídrico alifático, particularmente metanol, butanol, isobutanol, metoxietanol, butoxietanol ou 2-metoxi-1-propanol.
5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, **caracterizado por** a secção de esgotamento (A) da coluna (K) ser realizada como evaporador de película descendente.
6. Processo de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado por** a secção de esgotamento (A) da coluna (K) apresentar vários evaporadores de película descendente subsequentes com distribuidores interpostos.
7. Processo de acordo com a reivindicação 5 ou 6, **caracterizado por** o um ou os vários evaporador(es) de película descendente subsequente(s) apresentar(em) um revestimento catalítico.
8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, **caracterizado por** um fluxo (6) de um agente solvente inerte ser alimentado no ponto de alimentação para o carbamato (1) da coluna (K).
9. Processo de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado por** o agente solvente inerte, que é alimentado como fluxo (6) no ponto de alimentação para o carbamato (1) da coluna (K), conter a mesma substância, que é alimentada como composto de ponto de ebulição

intermédio enquanto refluxo (4) na zona superior da secção de enriquecimento (V) assim como como fluxo sobreaquecido em estado gasoso (5) na secção de esgotamento (A).

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, **caracterizado por** o fluxo de topo (3) que contém álcool correspondente ao carbamato ser extraído em estado gasoso e ser rapidamente arrefecido imediatamente após a extração.
11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, **caracterizado por** 50% a 100% do isocianato obtido pela dissociação de carbamatos serem extraídos pelo fundo.
12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, **caracterizado por** a dissociação de carbamatos ser realizada a uma temperatura operacional compreendida entre 210°C e 400°C.
13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4 ou 8 a 12, **caracterizado por** serem utilizados pratos Lord como pratos do tempo de permanência na secção de esgotamento (A) da coluna (K).
14. Processo de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado por** os pratos do tempo de permanência serem providos de catalisador.

FIG.1

